

## THESIS / THÈSE

### DOCTEUR EN SCIENCES

#### **Spectroscopies optiques non linéaires pour l'analyse des interfaces** **Thèse d'agrégation de l'enseignement supérieur**

Peremans, André

*Award date:*  
2004

*Awarding institution:*  
Université de Namur

[Link to publication](#)

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

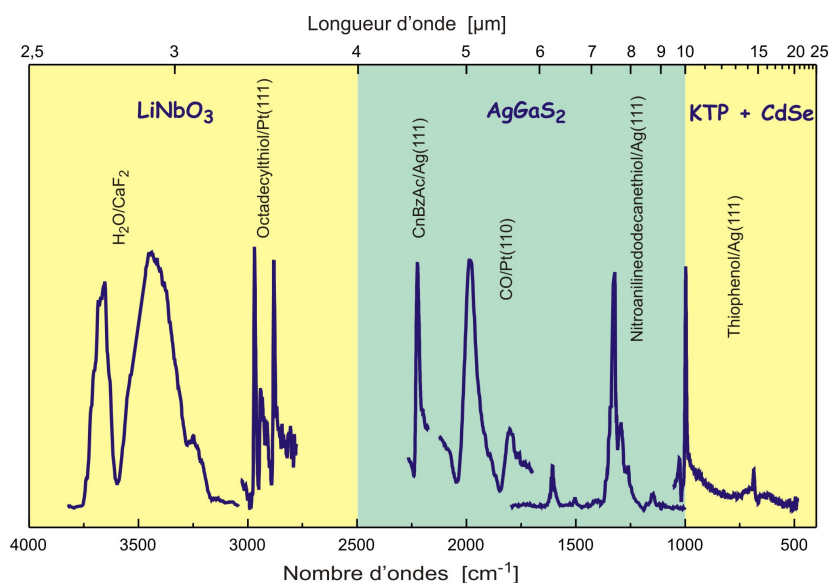
- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

FACULTE DES SCIENCES  
Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface

## Spectroscopies optiques non linéaires pour l'analyse des interfaces



Composition du Jury :

Dr B. CHAMPAGNE (FUNDP)  
Prof. Z. MEKHALIF (FUNDP)  
Dr A. TADJEDDINE (LURE)  
Prof. S. THIRY (FUNDP)  
Prof. P. THIRY (FUNDP)  
Prof. I. VERETENNICOFF (VUB)  
Prof. J.-P. VIGNERON (FUNDP)

Dissertation présentée par

**André PEREMANS**

en vue de l'obtention du grade  
d'Agrégé de l'Enseignement Supérieur

3 juin 2004

© Presses universitaires de Namur & André Peremans  
Rempart de la Vierge, 13  
B - 5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre,  
hors des limites restrictives prévues par la loi,  
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,  
est strictement interdite pour tous pays.

Imprimé en Belgique  
ISBN: 2-87037-449-6  
Dépôt légal: D/2004/1881/23

## TABLE DES MATIÈRES

<b>1 BASES THEORIQUES</b>	<b>3</b>
1.1 Description phénoménologique de la réponse non linéaire interfaciale	4
1.2 Expérience SFG en réflexion	5
<i>Réponse interfaciale</i>	5
<i>Réponse du milieu homogène</i>	7
<i>Signature SFG de molécules en phase adsorbée</i>	9
<b>2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b>	<b>11</b>
2.1 Développement d'un dispositif laser pour la spectroscopie SFG <sup>14,15</sup>	12
2.2 Développement d'un dispositif laser pour la spectroscopie SFG à deux couleurs <sup>16</sup>	14
2.3 Extension de l'accordabilité de l'OPO dans le domaine de 9 à 20 $\mu\text{m}$ <sup>17</sup>	15
2.4 Spectromètre SFG couplé au laser à électrons libres CLIO accordable dans l'infrarouge jusqu'à 20 $\mu\text{m}$ <sup>18,19</sup>	17
<b>3 MODELISATION MICROSCOPIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES</b>	<b>21</b>
3.1 Réaction d'évolution de l'hydrogène au contact de l'électrode de platine <sup>21,22</sup>	23
3.2 Décomposition du méthanol <sup>33,34</sup>	27
<b>4 DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE AUX INTERFACES</b>	<b>31</b>
4.1 Dynamique vibrationnelle de la molécule de CO à l'interface électrochimique <sup>40,41</sup>	33
4.2 Transfert de charge dynamique à l'interface C <sub>60</sub> /Ag <sup>13,48,49,50</sup>	36
<b>5 TRANSITIONS ELECTRONIQUES ET COUPLAGES ELECTRON-PHONON D'INTERFACE ETUDIES PAR SPECTROSCOPIE SFG A DEUX COULEURS</b>	<b>41</b>
5.1 Réponse non linéaire des substrats métalliques <sup>60,61</sup>	42
5.2 Couplages électron-phonon au sein de molécules adsorbées	45
Porphyrine adsorbée sur le platine <sup>60</sup>	45
C <sub>60</sub> adsorbé sur Ag <sup>63</sup>	47
<b>6 DETERMINATION DE LA CONFORMATION D'ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES CONJUGUES PAR COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES SFG EXPERIMENTAUX ET CALCULES PAR METHODE AB INITIO</b>	<b>49</b>
6.1 Contrôle <i>in situ</i> de la croissance d'un film de para-nitroaniline-dodécane-thiol sur Au <sup>66</sup>	50
6.2 Détermination de la conformation d'adsorption des molécules conjuguées par spectroscopie SFG dans la gamme spectrale correspondant aux modes de déformation du squelette de carbone : thiophénol/Ag <sup>73,76</sup>	54
<b>7 PERSPECTIVES : ETUDE ET DEVELOPPEMENT DE BIOCAPTEURS BASES SUR LA SPECTROSCOPIE SFG</b>	<b>57</b>
<b>8 RÉFÉRENCES</b>	<b>63</b>

C'est en 1985 que le Professeur *J.M. Gilles* et le Dr. *J. Darville* me proposent un programme de recherche visant à étudier les potentialités du rayonnement laser infrarouge intense pour le contrôle des réactions catalytiques de surface. Je tiens à les remercier sincèrement, ainsi que tous les membres du département de Physique des FUNDP, pour la possibilité de réaliser ces travaux originaux. Dès la première année du doctorat, le Dr. *Darville* m'introduit auprès du Professeur *T.F. George*. Au cours de ce séjour au sein de son laboratoire dans l'état de *New York*, les Dr. *S. Van Smaalen* et *H.F. Harnoldus* m'initient aux modélisations théoriques de l'interaction laser-surface. Ces travaux ont été poursuivis aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix avec l'aide efficace des Professeurs *A. Dereux* et *J.-P. Vigneron*. Les aspects expérimentaux de la recherche seront menés au sein du laboratoire *LASMOS* en collaboration étroite avec le Dr. *Maseri*. Les aspects techniques de ce travail reposaient alors sur les épaules de *M. M. Renier* qui marquera chaque membre du laboratoire par ses compétences techniques qu'il dévoile au détour de généreuses plaisanteries. Je remercie le Dr. *M. Chtaïb* pour ses propositions d'étude des interactions entre l'eau et les polymères. Je remercie sincèrement l'ensemble de mes collègues du *LASMOS*, pour l'atmosphère agréable de travail et leur contribution à ma thèse de doctorat qui permet de démontrer la possibilité de photodésorber des molécules organiques par irradiation résonnante infrarouge.

J'oriente ensuite mes travaux vers l'utilisation du rayonnement laser ultraviolet pour l'excitation de mécanismes réactionnels non thermiques. Je réalise ainsi, en 1990-1991, un séjour postdoctoral au sein du laboratoire du Professeur *Y. Murata*, à l'Université de *Tokyo*, que je remercie ici pour son accueil. C'est avec la collaboration des Dr. *K. Fukutani* et *K. Mase* que je caractérise, à l'aide de la spectroscopie de photo-ionisation résonnante, la photo-désorption *UV* du *CO* adsorbé sur le platine. Je garderai toujours un excellent souvenir de la convivialité et de la créativité de mes collègues du pays du soleil levant.

C'est au sein du laboratoire *LURE*, que je débute en 1991 mes travaux de recherche en optique non linéaire. J'ai d'abord la chance d'y rencontrer le Professeur *Ph. Guyot-Sionnest* (Université de *Chicago*) qui, sous la tutelle du Professeur *Shen*, avait démontré le premier, quelques années plus tôt en 1987, la possibilité de mesurer des signatures vibrationnelles d'interfaces par spectroscopie de génération de fréquence-somme (*SFG*).

Au cours de ce séjour, j'ai bénéficié de la supervision scientifique du Dr. *A. Tadjeddine*, spécialiste des interfaces électrochimiques que je remercie pour ses encouragements pendant les débuts difficiles de la mise en œuvre du

spectromètre *SFG* couplé au laser à électrons libres (*LEL*) *CLIO*. Les longues journées de patience et de suspense, et les résultats obtenus souvent *in extremis* dans la nuit du vendredi au samedi, resteront des souvenirs inoubliables.

Le développement de ce spectromètre et l'exploitation scientifique de cet outil unique bénéficia de l'aide d'une large équipe. Le Dr. *J.-M. Ortega* et M. *F. Glotin* impressionneront tous les utilisateurs par leur doigté lors des séances d'optimisation des performances du *LEL-CLIO*. J'ai ainsi pu collaborer avec les Dr. *P. Dumas*, *R. Prazeres*, *D. Jaroszynski* et *M. Suhren*.

La mise à disposition à la communauté scientifique de ce dispositif *SFG* était une opportunité de collaborer à des thèmes de recherche variés et de rencontrer de nombreux collègues, Dr. *Broquier*, Dr. *H. Dubost*, M. *J.-M. Berset*, Dr. *M. Buck*, Dr. *P. Remy*, Dr. *G. Ryschenkow*, Dr. *B. Bourguignon*, M. *B. Draggnea*, M. *S. Carrez*, Dr. *W.Q. Zheng*, M. *S. Coussan*, M. *Y. Boutellier*, M. *A. Loutellier*, Professeur *J.-P. Perchard*, Dr. *S. Racine*, M. *A. Lerille*, Dr. *P. Roubin*, Dr. *S. Varin*, et Dr. *P. Verlaque*.

C'est en 1995 que le Professeur *Paul Thiry* m'invite à développer les techniques optiques non-linéaires au sein du laboratoire *LASMOS*. Je le remercie pour cette opportunité ainsi que pour son aide à la constitution d'un groupe de recherche solide. D'abord, j'ai la chance de faire équipe avec le Dr. *Y. Caudano* et le Dr. *L.-M. Yu* pour la mise en évidence du processus de transfert dynamique de charge à l'interface  $C_{60}$ /argent. Ensuite, les Dr. *D. Lambot* et *Ph. Hollander* participeront au montage de la manipulation *SFG*. Plus récemment, les Dr. *L. Dreesen* et *C. Humbert* initieront les premières études *SFG* des surfaces des biomatériaux, tandis que le Dr. *C. Silien* contribuera aux études des couplages électrons-phonons interfaciaux. Les Dr. *B. Champagne*, *A. Calderone* et *V. Meunier* affineront l'interprétation de nos résultats par leurs études théoriques. Le Dr. *A. Mami* sera particulièrement actif pour le développement de technologies laser telles que la mise au point d'une technique de mode-blocage des lasers *Nd:YAG* à l'aide d'un miroir non linéaire. Au cours de ces dernières années, plusieurs chercheurs ont été associés pour des périodes de quelques mois aux travaux du laboratoire *LASMOS*. Je remercierai ainsi le Dr. *K. Ataka* (Japon) pour sa contribution à la recherche sur les biomatériaux ainsi que le Professeur *V. Vladimir* (Moscou), le Dr. *F. Vidal* (Paris), M. *S. Nihonyanagi* (Japon) pour leurs collaborations aux études sur les interfaces électrochimiques. Pendant ces dernières années, j'ai poursuivi mes travaux avec le *LEL-CLIO* avec l'aide de Mme. *C. Six* et du Dr. *B. Busson* que je remercie pour leur patience au cours du développement du nouveau spectromètre *SFG*. Je remercie aussi

particulièrement M. *B. Thibaut*, de la société *Euroscan Instruments*, pour son aide et son soutien au cours des développements instrumentaux.

Finalement, je souhaite remercier le Révérend Père Recteur des F.U.N.D.P., la Faculté des Sciences et le Département de Physique pour leur accueil et l'esprit de collaboration pluri-disciplinaire qui s'y est développé.

Je suis particulièrement reconnaissant au Fonds National pour la Recherche Scientifique pour l'octroi de la bourse d'aspirant, du mandat de chargé de recherche et de chercheur qualifié. Ces programmes de recherche ont été soutenus par différents organismes dont le Pôle d'Attraction Inter-Universitaire, présidé par le Professeur *Lucas* et le Professeur *Ph. Lambin*, la Direction Générale des Technologies, de la Recherche et de l'Energie de la Région Wallonne et les Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix.

Je remercie le Dr. *Y. Caudano* et le Professeur *P. Thiry* pour la révision de ce manuscrit.

## INTRODUCTION

L'impact de la science des surfaces sur l'évolution de la société se reconnaît par la diversité des matériaux modernes qui sont optimisés pour leurs propriétés de surface telles que l'adhérence, la dureté, la résistance à la corrosion ou la réactivité chimique.

Les recherches dans ce domaine requièrent des techniques d'analyse permettant de sonder les atomes et molécules situées à l'extrême surface des matériaux. A cet égard, cette dernière décennie a vu le développement de spectroscopies optiques non linéaires *ONL*. Basées sur des processus optiques du second ordre, interdits au sein des milieux centro-symétriques, elles présentent l'avantage d'être intrinsèquement sensibles aux interfaces et d'être applicables pour une grande variété d'interfaces: liquide/solide, solide/solide, gaz/liquide, etc.

La première technique *ONL* mise en œuvre pour l'analyse de surface est la génération du second harmonique (*SHG*). Utilisant un seul faisceau laser de fréquence fixe, la technique *SHG* permet de suivre l'évolution d'une propriété de surface telle que la densité de l'adsorbat.<sup>1</sup> Cette technique a évolué vers la spectroscopie *SHG* résonnante (*R-SHG*) obtenue en mesurant le rendement de photons *SHG* en fonction de la fréquence accordable du faisceau laser incident. La *R-SHG* a permis de réaliser des mesures spectroscopiques des transitions électroniques au sein de films de molécules auto-assemblées<sup>2</sup> ainsi qu'aux surfaces de semi-conducteurs.<sup>3</sup> C'est en 1987 qu'a été démontrée la possibilité de mesurer des spectres vibrationnels d'interface par spectroscopie de génération de fréquence-somme (*SFG*),<sup>4</sup> en utilisant un faisceau infrarouge accordable et un faisceau visible à fréquence fixe. Finalement, plusieurs études théoriques ont proposé la mise en œuvre de la spectroscopie *SFG* à deux couleurs (*2C-SFG*),<sup>5,6,7</sup> qui utilise deux faisceaux lasers accordables indépendamment dans les domaines spectraux de l'infrarouge et du visible. Cette technique, qui combine les avantages de la *SHG* résonnante avec ceux de la *SFG*, permet de sonder les transitions électroniques et vibrationnelles et plus particulièrement, leurs couplages.

Dans cette thèse, nous présenterons les progrès réalisés dans le domaine de l'optique non linéaire au sein du laboratoire *LASMOS*. Nous commencerons par poser les bases théoriques de la *SFG*, qui permettent d'obtenir la signature vibrationnelle et électronique des interfaces ainsi que la détermination de paramètres structuraux. Ensuite, nous présenterons les dispositifs lasers que nous avons développés pour la spectroscopie *SFG* et les thèmes de recherche abordés avec ces outils.





## 1 Bases théoriques

L'intensité élevée des champs électriques engendrés par les faisceaux lasers permet d'exalter la réponse non linéaire des matériaux. La réponse non linéaire du second ordre  $P_3(R,t)$  d'un milieu soumis à deux champs électriques  $E_1(R,t)$  et  $E_2(R,t)$  s'exprime suivant

$$P_3(R,t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dR_1 dR_2 dt_1 dt_2 \chi^{(2)}(R-R_1, R-R_2, t-t_1, t-t_2) E_1(R_1, t_1) E_2(R_2, t_2) \quad (1.1)$$

où les indices 1, 2 et 3 font référence aux ondes fondamentales 1, 2 et à la réponse non linéaire 3 de la surface.  $P_3(R,t)$  est la polarisation généralisée du 2<sup>nd</sup> ordre,  $R$  le vecteur position et  $t$  le temps. Cette expression peut être développée en série multipolaire :

$$P_3(R,t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 dt_2 \left[ \chi^{d(2)}(t-t_1, t-t_2) E_1(R, t_1) E_2(R, t_2) \right. \\ \left. + \chi^{q(2)}(t-t_1, t-t_2) E_1(R, t_1) \nabla E_2(R, t_2) \right. \\ \left. + \chi^{q(2)}(t-t_2, t-t_1) E_2(R, t_2) \nabla E_1(R, t_1) + \dots \right] \quad (1.2)$$

où  $\chi^{d(2)}$  et  $\chi^{q(2)}$  sont les contributions dipolaire et quadripolaire électriques.

Lorsqu'une interface séparant deux milieux homogènes est irradiée par deux faisceaux lasers, on distinguera deux régions où la polarisation non linéaire contribue à la génération d'un faisceau à la fréquence-somme. D'une part, la région interfaciale est caractérisée par une inhomogénéité importante et abrupte dans la direction perpendiculaire à la surface. Dans cette région de l'espace, les termes dipolaires et multipolaires contribuent à un champ de polarisation intense mais confiné dans un film mince.

D'autre part, le volume des matériaux environnant l'interface est à l'origine d'une seconde source de polarisation homogène et étendue. La sélectivité interfaciale des spectroscopies non linéaires implique la prédominance de la première source sur la seconde. Ceci est généralement observé pour les matériaux centro-symétriques, qui représentent la plus large classe de substrats rencontrés en science des surfaces. Dans ce dernier cas, le terme dipolaire dominant  $\chi^{d(2)}$  s'annule au sein du volume, et les contributions de volume ne masquent pas le signal non linéaire d'interface.

La suite de cette section présente les bases théoriques nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux. Nous décrirons d'abord le modèle phénoménologique de la couche mince polarisée développé par *Heinz*,<sup>8</sup> qui

s'applique aux expériences *SFG* en réflexion. Nous présenterons ensuite plusieurs modèles microscopiques qui permettent d'expliquer l'origine physique de la réponse non linéaire des interfaces.

### 1.1 Description phénoménologique de la réponse non linéaire interfaciale

Les champs électriques générés par les polarisations non linéaires de la mince région interfaciale inhomogène et des volumes homogènes environnants s'additionnent pour générer la réponse totale de l'interface. Ces deux sources de signaux non linéaires sont traitées séparément.

La variation abrupte de la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}(R)$  et non linéaire  $\chi^{(2)}(R)$  dans la direction perpendiculaire à la surface est localisée sur une épaisseur de quelques monocouches atomiques, c'est-à-dire inférieure à  $10\text{ nm}$ , nettement plus petite que la longueur d'onde des faisceaux lasers. Dans ces conditions, il est possible de masquer la complexité des champs interfaciaux de polarisation,  $P_i^{INT}(R, t)$ , par la définition d'un film infiniment mince doté d'une polarisation fictive  $P_i^S(R_{//}, t)$  :

$$P_i^S(R, t) = P_i^S(R_{//}, t) \delta(z) \text{ avec } P_i^S(R_{//}, t) = \int_{INT} P_i^{INT}(R, t) dz \quad (1.3)$$

où  $R_{//}$  est un vecteur position parallèle à la surface et l'indice  $i = 1, 2$  et  $3$  fait référence aux champs de polarisation linéaires induits par les champs électriques fondamentaux  $E_1(R, t)$ ,  $E_2(R, t)$  et au champ de polarisation non linéaire. Les équations (1.2) et (1.3) conduisent à la définition de la susceptibilité non linéaire fictive de surface :

$$P_3^S(R_{//}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 dt_2 \chi^{S(2)}(t-t_1, t-t_2) E_1^S(R_{//}, t_1) E_2^S(R_{//}, t_2) \quad (1.4)$$

où  $E_i^S(R_{//}, t)$  sont les amplitudes des champs électriques fictifs des ondes électromagnétiques fondamentales à l'interface. Les définitions de  $E_i^S(R_{//}, t)$  sont étroitement liées à l'attribution au film polarisé, d'une constante diélectrique fictive  $\epsilon^S$ . La définition de la susceptibilité de surface  $\chi^{S(2)}$  élude les termes multipolaires repris dans l'équation (1.2). Nous verrons dans les paragraphes suivants que ces contributions peuvent être dominantes et interviennent dans la définition de la valeur fictive  $\chi^{S(2)}$ .

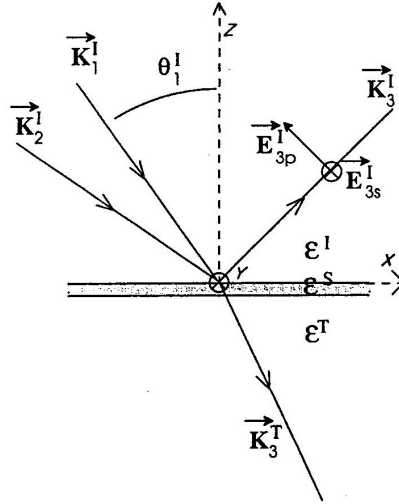


Figure 1.1. Géométrie d'une expérience SFG.

Les susceptibilités non linéaires et linéaires (et les constantes diélectriques  $\varepsilon^J$ ) des milieux semi-infinis de chaque côté de l'interface sont considérées homogènes, c'est-à-dire :

$$\chi^{J(1)}, \chi^{Jd(2)}, \chi^{Jq(2)} \text{ indépendants de } R, \varepsilon^J(\omega) = I + \chi^{J(1)}(\omega) \quad (1.5)$$

où l'indice  $J$  prend les valeurs  $I$  ou  $T$  pour le milieu au-dessus et en-dessous de l'interface.

## 1.2 Expérience SFG en réflexion

Considérons la géométrie expérimentale décrite à la Fig. 1.1 représentant deux ondes planes

$$E_i^I(R, t) = E_i^I e^{i(K_i^I R - \omega_i t)} + c.c. \quad (1.6)$$

avec  $i = 1$  ou  $2$ , incidentes sur la surface.

### Réponse interfaciale

La réponse non linéaire de l'interface se déduit en résolvant les équations de *Maxwell* dans le cadre des conditions et définitions décrites par les équations (1.3) à (1.5). De par la symétrie de translation, les champs interfaciaux prennent la forme :

$$\begin{aligned}
P_3^S(R_{//}, t) &= P_3^S e^{i(K_{3//}^S R_{//} - \omega_3 t)} + c.c. \\
&= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 dt_2 \chi^{S(2)}(t-t_1, t-t_2) E_1^S(R_{//}, t_1) E_2^S(R_{//}, t_2)
\end{aligned} \tag{1.7}$$

$$\text{avec } E_i^S(R_{//}, t) = E_i^S e^{i(K_{i//}^I R_{//} - \omega_i t)} + c.c. \tag{1.8}$$

$$\text{et } K_{3//}^S = K_{1//}^I + K_{2//}^I \text{ et } \omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \tag{1.9}$$

où les indices  $//$  dénotent la composante parallèle à l'interface, des vecteurs. La continuité de la composante tangentielle du champ électrique aux interfaces implique que les amplitudes  $E_{1//}^S$  et  $E_{2//}^S$  sont bien définies et égales aux composantes tangentielles des champs électriques de même pulsation juste au-dessus et en-dessous de l'interface. Par contre, la continuité de la composante perpendiculaire, des champs de déplacement,  $\varepsilon_i(\omega)E_i(\omega)$ , et la discontinuité de  $\varepsilon_i(z)$  à l'interface signifie que la composante perpendiculaire du champ électrique varie de manière abrupte dans la région interfaciale. Cette complexité est masquée par la définition d'une valeur fictive de  $E_{1z}^S$  et  $E_{2z}^S$  découlant de la définition de la constante diélectrique fictive  $\varepsilon^S$ , pour l'interface. Les composantes des vecteurs peuvent être déduites de l'amplitude des ondes incidentes  $E_{i=1,2}^I$  en utilisant la transformation de *Fresnel*<sup>P</sup>

$$E_i^S = F_i E_i^I$$

$$F_i = \begin{pmatrix} \frac{2\varepsilon_i^I K_{iz}^T}{\varepsilon_i^T K_{iz}^I + \varepsilon_i^I K_{iz}^T} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2K_{iz}^I}{K_{iz}^I + K_{iz}^T} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_i^I \varepsilon_i^T K_{iz}^I}{\varepsilon_i^S (\varepsilon_i^T K_{iz}^I + \varepsilon_i^I K_{iz}^T)} \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

avec les composantes  $K_{iz}^T$  définies par :

$$\left(K_{i//}^T\right)^2 + \left(K_{iz}^T\right)^2 = \varepsilon_i^T \frac{\omega_i^2}{c^2} \tag{1.11}$$

où les composantes  $K_{i||}^T = K_{i||}^I$  et  $K_{iz}^T$  peuvent avoir une partie imaginaire dans un milieu absorbant ou dans les conditions de réflexion totale. Le signal non linéaire irradié au-dessus de l'interface prend la forme d'une onde plane

$$E_3^I(R, t) = E_3^I e^{i(K_3^I R - \omega_3 t)} + c.c. \quad (1.12)$$

dont la direction de propagation,  $K_3^I$ , vérifie la loi de *Snell* non linéaire, c.-à-d. l'équation (1.11) transposée à l'onde SFG. En l'absence d'absorption dans le milieu incident, l'équation (1.11) peut se réécrire :

$$n_3^I \omega_3 \sin \theta_3^I = n_2^I \omega_2 \sin \theta_2^I + n_1^I \omega_1 \sin \theta_1^I \quad (1.13)$$

où  $n_i^I$  et  $\theta_i^I$  sont les indices de réfraction et les angles d'incidence des faisceaux  $i$  dans le milieu incident.

L'amplitude du champ irradié,  $E_3^I$ , est obtenue en appliquant les conditions de continuité des champs électriques et de déplacement à travers l'interface. La composante polarisée  $p$  du champ du signal non linéaire vérifie :

$$E_{3p}^I = \frac{i\omega_3}{2\varepsilon_0 c \sqrt{\varepsilon_3^I} \cos \theta_3^I} \left[ (F_3 e_{3p}^I) \cdot P_3^S \right] \quad (1.14)$$

$$E_{3p}^I = \frac{i\omega_3}{2c \sqrt{\varepsilon_3^I} \cos \theta_3^I} (F_3 e_{3p}^I) \cdot \left[ \chi^{S(2)} (F_1 E_1^I) (F_2 E_2^I) \right] \quad (1.15)$$

où  $e_{3p}^I$  est un vecteur unitaire parallèle à  $E_{3p}^I$  et  $\chi^{S(2)}$  est la transformée de Fourier de la susceptibilité  $\chi^{S(2)}(t-t_1, t-t_2)$  définie dans (1.4). L'amplitude de la composante de polarisation  $s$ ,  $E_{3s}^I$ , est déduite de manière similaire en remplaçant  $e_{3p}^I$  par  $e_{3s}^I$  et  $E_{3p}^I$  par  $E_{3s}^I$  dans les équations (1.14) et (1.15).

### Réponse du milieu homogène

En introduisant les champs réfractés

$$E_i^T(R, t) = E_i^T e^{i(K_i^T R - \omega_i t)} + c.c. \quad (i = 1, 2) \quad (1.16)$$

dans l'expression (1.2), on obtient le champ de polarisation non linéaire du milieu homogène en-dessous de l'interface :

$$U_3^T(R, t) = U_3^T e^{i(q_3^T R - i\omega_3 t)} + c.c. \quad (1.17)$$

$$U_3^T = \chi^{d(2)} E_1^T E_2^T + \chi^{q(2)} E_1^T iK_2^T E_2^T + \chi^{q(2)} E_2^T iK_1^T E_1^T + \dots$$

où les susceptibilités  $\chi$  sont les transformées de Fourier des susceptibilités apparaissant dans (1.2),  $K_{i=1,2}^T$  vérifient l'équation de dispersion (1.11) et  $q_3^T = K_1^T + K_2^T$ . Etant donné que  $q_3^T$  ne vérifie généralement pas l'équation de dispersion (1.11), le champ de polarisation  $U_3^T(R, t)$  ne peut pas se coupler à une onde propagative et ne contribuera au signal non linéaire que sur une longueur de cohérence de l'ordre de la longueur d'onde  $1/q_{3z}^T$ . Les composantes tangentielles  $q_{3\parallel}^T$  et  $K_{3\parallel}^S$  étant identiques, le signal non linéaire généré par le milieu homogène se propagera dans la même direction que celui engendré par un film mince. Ceci nous amène à définir un mince film polarisé générant le signal non linéaire équivalent à celui du milieu homogène,

$$P_3^{Seq}(R, t) = P_3^{Seq}(R_{\parallel}, t) \delta(z) \text{ avec } P_3^{Seq}(R_{\parallel}, t) = P_3^{Seq} e^{i(K_{3\parallel}^S R_{\parallel} - \omega_3 t)} + c.c., \quad (1.18)$$

et la susceptibilité de surface équivalente fictive (dans l'espace réciproque),

$$P_3^{Seq} = \chi^{Seq(2)} E_1^S E_2^S. \quad (1.19)$$

$P_3^{Seq}$  se déduit facilement de  $U_3^T$  si on considère le milieu homogène comme une superposition de feuillets polarisés

$$dz e^{iq_{3z}^T z} U_3^T e^{i(q_{3\parallel}^T R_{\parallel} - \omega_3 t)}. \quad (1.20)$$

Chaque feuillet à la profondeur  $z$  émet une radiation qui, en surface, est décalée en phase par le facteur  $e^{iK_{3z}^T z}$ , où  $K_{3z}^T$  vérifie l'équation (1.11) avec  $K_{3\parallel}^T = q_{3\parallel}^T$ . En intégrant la radiation émise par l'ensemble des feuillets,

$$\int_0^\infty dz e^{iK_{3z}^T z} e^{iq_{3z}^T z} U_3^T e^{i(q_{3\parallel}^T R_{\parallel} - \omega_3 t)}, \quad (1.21)$$

et en admettant une partie imaginaire non nulle à  $K_{3z}^T$  de sorte que la faible absorption du milieu homogène empêche la contribution des couches profondes, on obtient :

$$P_3^{Seq} = i \frac{U_{3\parallel}^T + (\varepsilon_3^S / \varepsilon_3^T) U_{3z}^T e_z}{q_{3z}^T + K_{3z}^T} \quad (1.22)$$

où le rapport  $\varepsilon_3^S / \varepsilon_3^T$  a été introduit pour tenir compte de la définition de  $\varepsilon_3^S$  tandis que  $e_z$  est un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface.

Si on considère que  $\chi^{d(2)}$  est du même ordre de grandeur en volume que dans la région interfaciale, le signal de volume  $P_3^{Seq}$  masquera le signal de surface  $P_3^S$  par le facteur  $1/u(q_{3z}^T + K_{3z}^T)$  où  $1/(q_{3z}^T + K_{3z}^T)$  est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'onde de polarisation non linéaire ( $\sim 500 \text{ nm}$ ) et  $u$  est l'épaisseur de la région interfaciale inhomogène ( $\sim 5 \text{ nm}$ ). Néanmoins, la contribution de volume est fortement réduite dans le cas de matériaux centro-symétriques où le terme dipolaire  $\chi^{d(2)}$  dominant du développement (1.2) s'annule. Dans ces conditions le signal non linéaire d'interface peut dominer la contribution multipolaire  $\chi^{q(2)}$  de volume. Distinguer entre le signal d'interface et de volume sera une préoccupation omniprésente en spectroscopie non linéaire. Cette discrimination peut être réalisée sur base de critères spectroscopiques et de polarisation ou en appliquant des traitements de surface de manière à n'affecter sélectivement que  $P_3^{Seq}$ .

### Signature SFG de molécules en phase adsorbée

Le développement théorique<sup>10</sup> démontre que, pour une fréquence d'un faisceau visible éloignée de toute résonance avec une transition électronique, l'hyperpolarisabilité liée à une vibration moléculaire est proportionnelle au moment dipolaire dynamique infrarouge et à la polarisabilité Raman de la molécule. Pour un oscillateur lorentzien, on peut écrire :

$$\alpha_{v,l'm'n'}^{(2)}(\omega_{ir}, \omega_{vis}) = \frac{2}{\hbar} \frac{\partial \alpha_{l'm'}^{(1)}(\omega_{vis})}{\partial Q_v} \frac{\partial \mu_{n'}}{\partial Q_v} \frac{1}{(\omega_v - \omega_{ir} - i\Gamma_v)} \quad (1.23)$$

$$\alpha_{v,l'm'n'}^{(2)}(\omega_{ir}, \omega_{vis}) = \frac{A_{v,l'm'n'}^{(2)}}{(\omega_v - \omega_{ir} - i\Gamma_v)} \quad (1.24)$$

où  $\partial \alpha^{(1)}/\partial Q_v$  et  $\partial \mu/\partial Q_v$  sont les dérivées de la polarisabilité moléculaire et du moment dipolaire par rapport à la coordonnée de vibration normale  $Q_v$ . Les indices  $(l' m' n')$  correspondent aux coordonnées définies par rapport aux axes moléculaires.  $\omega_{ir}$ ,  $\omega_v$  et  $\Gamma_v$  sont respectivement la fréquence du faisceau laser infrarouge, la fréquence de la vibration  $v$ , et sa constante d'amortissement. En transformant l'équation (1.24) dans les axes  $(ijk)$  définis à la Fig. 1.1, on obtient :

$$A_{v,ijk}^{(2)} = \left\langle \sum_{l'm'n'} T_{ijk}^{l'm'n'} A_{v,l'm'n'}^{(2)} \right\rangle \quad (1.25)$$

où  $T$  est la matrice de transformation des coordonnées définies par rapport aux axes moléculaires, au système d'axes liés à la surface de l'échantillon.



Les parenthèses crochets  $\langle \rangle$  indiquent que le calcul est réalisé sur l'orientation moléculaire moyenne. On en déduit la force d'oscillateur

$$A_v = N_v \sum_{ijk} F_{ppp}^{ijk} A_{v,ijk}^{(2)} \quad (1.26)$$

où  $N_v$  est la densité moléculaire de surface et les coefficients  $F_{ppp}^{ijk}$  reprennent le produit des facteurs de *Fresnel* pour une combinaison de polarisations (*p-SFG*, *p-vis*, *p-IR*) et sont définis suivant l'équation (1.15), c'est-à-dire :

$$F_{ppp}^{ijk} = \frac{(F_3 e_{3p}^I)_i (F_2 e_{2p}^I)_j (F_1 e_{1p}^I)_k}{\cos \theta_3^I} \quad (1.27)$$

où  $e_{2p}^I$  sont des vecteurs unitaires parallèles aux vecteurs  $E_{ip}^I$ .

En combinant les équations (1.23) à (1.27), on obtient la signature vibrationnelle *SFG* de l'interface:

$$S^{ppp}(\omega_{ir}) = \left| \chi_{NR} + \sum_v \frac{A_v}{(\omega_v - \omega_{ir} - i\Gamma_v)} \right|^2 \quad (1.28)$$

où  $\chi_{NR}$  désigne la susceptibilité du substrat.

## 2 Dispositifs expérimentaux

Les processus optiques non linéaires sont exaltés par l'utilisation d'impulsions optiques brèves qui permettent d'atteindre des intensités crêtes élevées sur l'échantillon tout en évitant de le détruire. En intégrant l'équation (1.17) sur la durée des impulsions laser et sur la surface du spot irradié, on obtient que l'énergie de l'impulsion  $SFG$ ,  $U_3$ , générée est proportionnelle à

$$U_3 \sim \frac{U_1 U_2}{A t_p} \quad (2.1)$$

où  $U_i$  est l'énergie impulsionnelle du faisceau  $i$ .  $A$  et  $t_p$  sont respectivement la surface du spot irradié sur l'échantillon et la durée des impulsions considérée comme identique pour les trois faisceaux.

L'équation (2.1) démontre que le signal non linéaire augmente si on diminue l'aire du spot irradié. La valeur minimale de  $A$  étant limitée par le seuil de dommage de l'échantillon, la réf. [11] présente un modèle simple permettant d'évaluer, en fonction des propriétés thermiques du substrat, la puissance maximale du signal  $SFG$ ,  $P_{SFG}$ , qui peut être obtenue pour une focalisation maximale des faisceaux sur un substrat métallique :

$$P_{SFG} \sim \frac{P_{ir}}{t_p} \quad (2.2)$$

où  $P_{ir}$  est la puissance du faisceau infrarouge. L'équation (2.2) a été obtenue en supposant que le délai séparant chaque impulsion est supérieur à  $5 \text{ ns}$ , que les impulsions sont plus brèves que  $100 \text{ ps}$  et que la puissance du faisceau visible disponible est nettement supérieure à celle du faisceau infrarouge accordable.

L'équation (2.2) montre que la sensibilité d'un dispositif  $SFG$  est inversement proportionnelle à  $t_p$ . Un second paramètre d'importance est la résolution spectrale. La nécessité d'obtenir une résolution de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  en spectroscopie vibrationnelle d'interface fixe la durée minimum de l'impulsion laser,  $t_p$ , à quelques picosecondes.

Des lasers nanosecondes, picosecondes et femtosecondes accordables dans l'infrarouge générant des puissances adéquates pour la spectroscopie  $SFG$  sont actuellement disponibles commercialement. Leur domaine d'accordabilité dans l'infrarouge s'étend de  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$  jusqu'à typiquement  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Même si ce domaine spectral couvre déjà une large gamme des

vibrations moléculaires, seule la technologie du laser à électrons libres permet actuellement de générer un faisceau infrarouge picoseconde accordable sur le domaine spectral étendu des vibrations moléculaires (de  $2\ \mu\text{m}$  à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ) de puissance adéquate pour la spectroscopie *SFG*. Deux lasers à électrons libres, *FELIX*<sup>12</sup> et *CLIO*,<sup>13</sup> sont équipés d'un dispositif *SFG*. Néanmoins le coût de cette technologie rend son utilisation exceptionnelle, de sorte que les dispositifs *SFG* sont réalisés quasi-exclusivement avec des lasers de table. Le faisceau accordable dans l'infrarouge est alors généralement obtenu par conversion de fréquence d'une impulsion laser par diffusion Raman stimulée dans un gaz ou par mélange de fréquences dans un cristal non linéaire. Tous ces dispositifs requièrent plusieurs étapes de conversion. A cet égard, nous avons récemment développé un oscillateur paramétrique optique permettant de générer le faisceau infrarouge en une seule étape de conversion non linéaire. Cette simplification signifie qu'une efficacité de conversion plus élevée peut être obtenue. Dans la suite de ce paragraphe nous décrivons de manière succincte les dispositifs lasers que nous avons développés et utilisés pour réaliser nos mesures expérimentales.

## 2.1 Développement d'un dispositif laser pour la spectroscopie *SFG*<sup>14,15</sup>

Le schéma du dispositif laser développé au laboratoire *LASMOS* est repris à la Fig. 2.1. Une partie importante du travail s'est concentrée sur la mise au point d'un oscillateur tout-solide basé sur l'utilisation d'un miroir non linéaire construit autour d'un barreau amplificateur *Nd:YAG* pompé par lampes flash (partie *I* du schéma). Cet oscillateur génère un train d'une centaine d'impulsions qui sont ensuite amplifiées par double passage dans un second barreau *Nd:YAG* (partie *II*). Ce train d'impulsions est ensuite utilisé pour pomper de manière synchrone un oscillateur paramétrique optique construit autour d'un cristal d'*AgGaS<sub>2</sub>* (partie *III*). Finalement, une portion du faisceau pompe à  $1064\ \text{nm}$  est utilisée pour générer un faisceau visible à fréquence fixe (partie *IV*). Les trains sont générés à une cadence de  $25\ \text{Hz}$  et la puissance de pompe disponible après l'étage d'amplification est d'approximativement  $1,2\ \text{W}$ . Dans le dispositif *SFG* à une couleur, approximativement  $65\ \%$  de cette puissance ( $780\ \text{mW}$ ) sont utilisés pour pomper l'*OPO* infrarouge, ceci afin d'atteindre une puissance du faisceau accordable à  $3\ \mu\text{m}$  de  $50\ \text{mW}$ . La puissance restante,  $420\ \text{mW}$  à  $1064\ \text{nm}$ , permet de générer un faisceau à  $532\ \text{nm}$  de  $200\ \text{mW}$ .

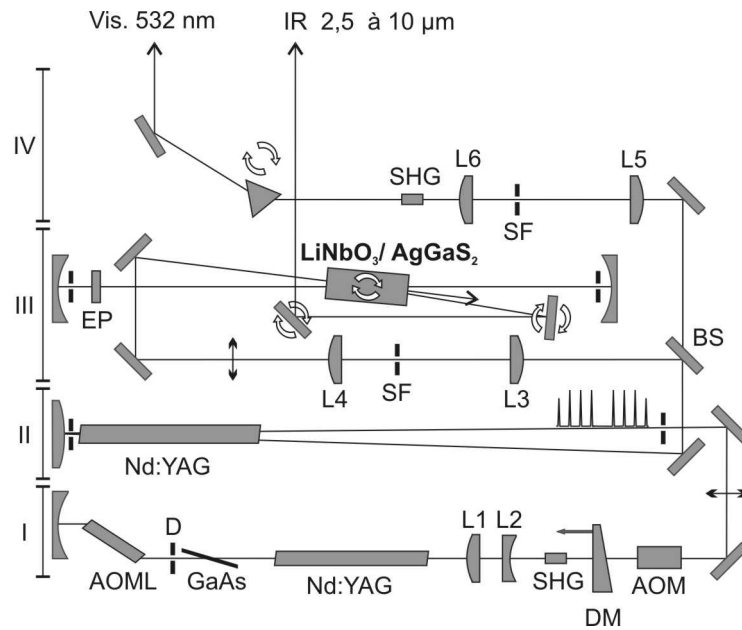


Fig. 2.1. Vue schématique du laser à une couleur. AOML : mode-bloqueur acousto-optique, D : diaphragme, Nd:YAG laser, L1 & L2 = télescope, SHG : cristal SHG, DM : miroir dichroïque, AOM : modulateur acousto-optique, BS : lame séparatrice, L3 & L4 = télescope, SF : filtre spatial, EP : lame étalon, L5 & L6 = télescope, SHG : cristal SHG.

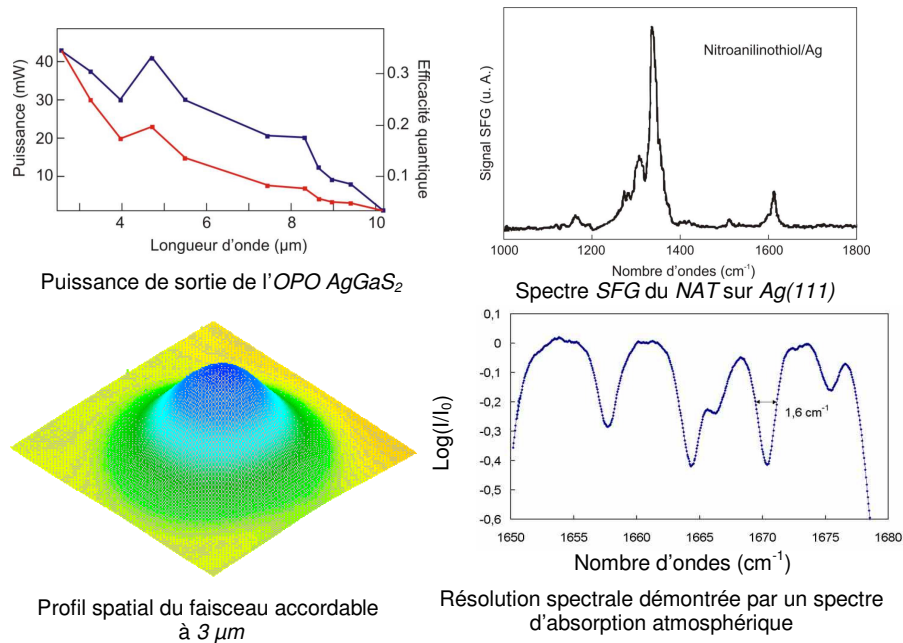


Fig. 2.2. Caractéristiques techniques du faisceau laser infrarouge accordable.

Ce dispositif présente l'avantage de compter un nombre limité de composants, ce qui renforce sa fiabilité et sa convivialité. L'utilisation de la technique du pompage synchrone signifie qu'une seule étape de conversion est nécessaire pour générer un faisceau accordable de  $2.5$  à  $10 \mu m$ . L'utilisation d'une lame étalon au sein de la cavité *OPO* permet d'obtenir une résolution spectrale de  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  pour une durée d'impulsion de  $10 \text{ ps}$ . Les caractéristiques de la source laser permettent d'obtenir de très bonnes sensibilité et résolution en spectroscopie *SFG*.

## 2.2 Développement d'un dispositif laser pour la spectroscopie *SFG* à deux couleurs<sup>16</sup>

La spectroscopie *SFG* à 2 couleurs (*2C-SFG*) requiert deux faisceaux lasers accordables indépendamment dans le domaine du visible et de l'infrarouge. Dans le dispositif laser 2 couleurs, la ligne *SHG* présentée à la partie IV de la Fig. 2.1 est remplacée par l'*OPO* visible décrit à la Fig. 2.3. Ce second *OPO* fonctionne suivant le même principe que l'*OPO* infrarouge à l'exception que le faisceau émis par le laser *Nd:YAG* doit d'abord être triplé en fréquence en utilisant un cristal de *BBO* et de *LBO* avant de pomper le cristal non linéaire de *BBO* placé au sein de la cavité *BBO*. L'accordabilité de l'*OPO* s'étend du visible  $405 \text{ nm}$  jusqu'à l'infrarouge moyen  $2600 \text{ nm}$  (Fig. 2.4).

Dans le cas d'un système laser à deux couleurs, la répartition de la puissance de pompe disponible à la sortie du laser *Nd:YAG* (approximativement  $1,2 \text{ W}$  à  $1064 \text{ nm}$ ) est maintenant approximativement  $65 \%$  pour le pompage de l'*OPO* visible (Fig. 2.1. partie IV) et  $35 \%$  pour celui de l'*OPO* infrarouge (Fig. 2.1. partie III). L'efficacité de conversion du triplage de fréquence étant d'approximativement  $30 \%$ , on obtient des puissances de pompe pour les deux *OPO* visible et infrarouge respectivement de  $230 \text{ mW}$  à  $355 \text{ nm}$  et de  $420 \text{ mW}$  à  $1064 \text{ nm}$ . Cette répartition permet d'équilibrer les puissances des faisceaux visible et infrarouge à  $25 \text{ mW}$  à  $500 \text{ nm}$  et à  $3 \mu m$ .

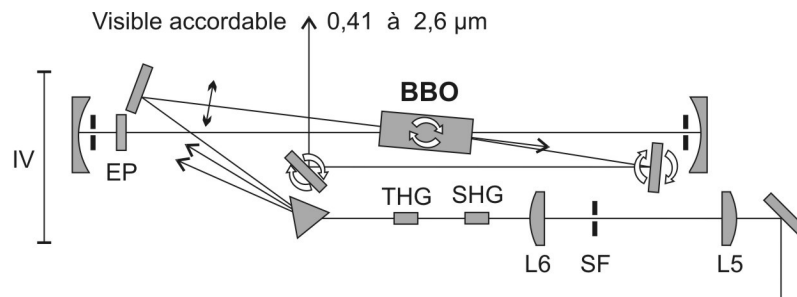


Fig. 2.3. Vue schématique de l'*OPO* visible. *SHG/THG* : cristal *SHG/THG*, *L5* & *L6* = télescope, *SF* : filtre spatial, *EP* : lame étalon.

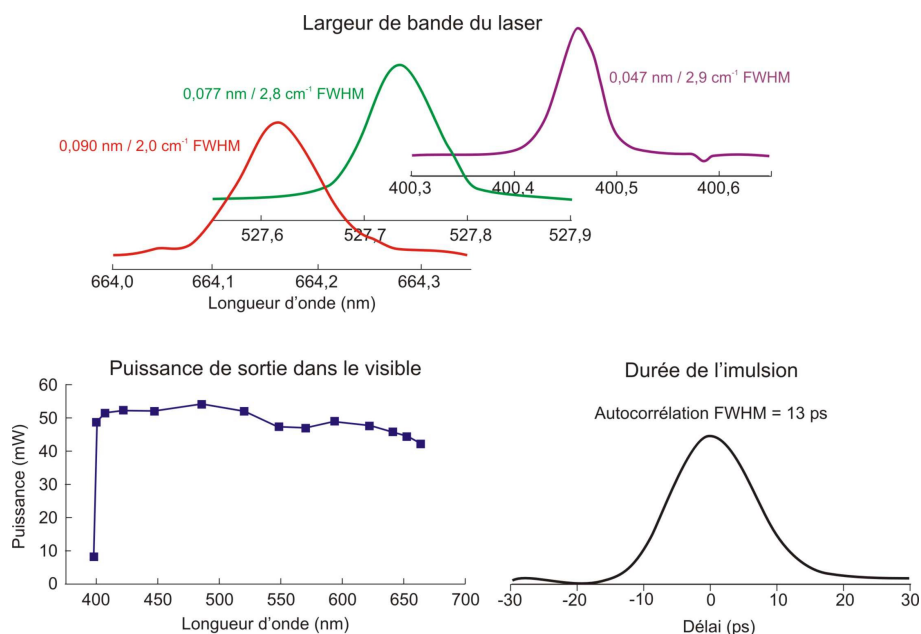


Fig. 2.4. Caractéristiques techniques du faisceau laser visible accordable.

### 2.3 Extension de l'accordabilité de l'OPO dans le domaine de 9 à 20 $\mu\text{m}$ <sup>17</sup>

Les dispositifs « lasers deux-couleurs » décrits dans les paragraphes précédents permettent d'accéder au domaine spectral infrarouge de 2,6 – 9  $\mu\text{m}$ . Malgré le fait que ce domaine recouvre déjà une large gamme des vibrations caractéristiques des groupements chimiques tels que les fonctions méthyle, hydroxyle, carbonyle, ester, etc., de nouvelles directions de recherche requièrent l'accordabilité du laser vers de plus grandes longueurs d'onde. Par exemple, la vibration C-S des groupements thiols permettant l'auto-assemblage des molécules sur des métaux, est située aux environs de 17  $\mu\text{m}$ . La signature spectrale de la vibration Si-O à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , omniprésente dans la réalisation de circuits électroniques, est située aux environs de 10-11  $\mu\text{m}$ .

Afin d'aborder ces thèmes de recherche, nous avons développé un OPO tandem  $\text{KTP}/\text{CdSe}$ . En effet, deux étages de conversion sont nécessaires pour accéder au domaine spectral de 10 à 20  $\mu\text{m}$  à partir d'un faisceau pompe de 1064 nm. Ce dispositif remplace l'OPO/ $\text{AgGaS}_2$  dans le dispositif laser décrit à la section 2.1. Le principe de l'OPO  $\text{KTP}$  et  $\text{CdSe}$  est représenté à la Fig. 2.5.

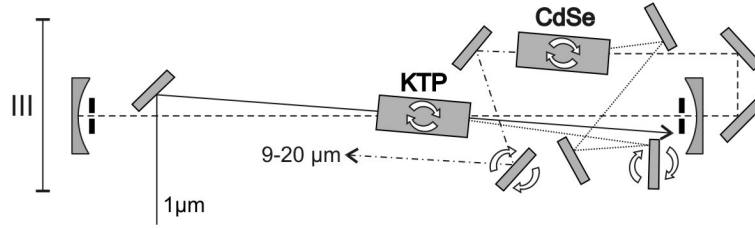


Fig. 2.5. L'OPO KTP est suivi par un étage de DFG dans le CdSe. Trait continu : faisceau pompe à 1064 nm; traits tiretés : faisceau idler de l'OPO KTP (2,23 to 2,46  $\mu\text{m}$ ), traits pointillés : faisceau signal KTP-OPO (1,87 à 2,03  $\mu\text{m}$ ), trait d'axe : faisceau DFG (9 à 21  $\mu\text{m}$ ).

La première partie du dispositif est constituée d'un OPO pompé de manière synchrone tel que décrit à la section 2.1, mais où le cristal d' $\text{AgGaS}_2$  est remplacé par un cristal de KTP. L'OPO/KTP pompé par le faisceau Nd:YAG permet de générer deux faisceaux accordables respectivement de 1,9 à 2,1  $\mu\text{m}$  et de 2,2  $\mu\text{m}$  à 2,4  $\mu\text{m}$ . Ces deux faisceaux sont ensuite mélangés dans un cristal de CdSe qui permet d'obtenir un faisceau accordable de 10 à 20  $\mu\text{m}$  par génération de fréquence-différence.

La courbe de puissance de l'OPO tandem KTP/CdSe est représentée à la Fig. 2.6. Une puissance de plusieurs mW est obtenue dans le domaine spectral au-delà de 10  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire plus d'un ordre de grandeur supérieure aux puissances générées par les dispositifs de conversion paramétrique décrits dans la littérature. Ces performances permettent de réaliser les mesures SFG telles que discutées au paragraphe 1.1.

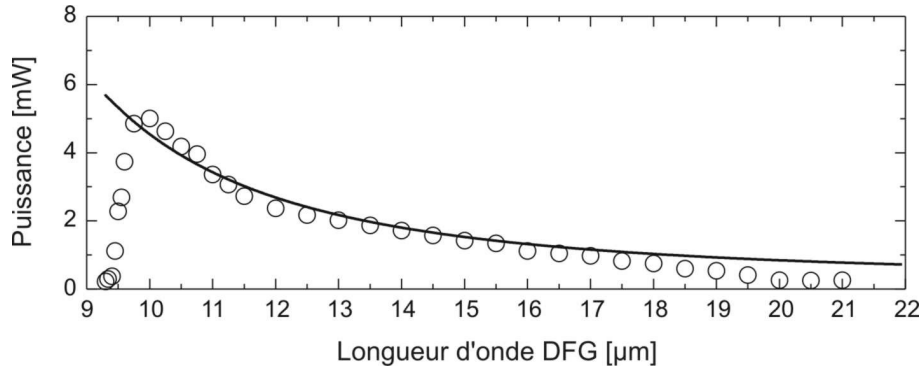


Fig. 2.6: Courbe de puissance de l'OPO KTP suivi par un étage de DFG dans le CdSe.

## 2.4 Spectromètre *SFG* couplé au laser à électrons libres *CLIO* accordable dans l'infrarouge jusqu'à $20\ \mu\text{m}$ <sup>18,19</sup>

De par le domaine de transmission des cristaux non linéaires existants, les lasers de table sont limités au domaine infrarouge de  $2,6 - 20\ \mu\text{m}$ . Néanmoins plusieurs thèmes de recherche requièrent des mesures à plus grandes longueurs d'onde. Par exemple, le mode de "respiration" du  $C_{60}$  se situe vers  $21\ \mu\text{m}$  et son étude permet de confirmer notre modèle d'interaction électron-photon proposé pour l'interface  $C_{60}/Ag$ . La signature spectrale de la vibration *Métal-S* omniprésente dans les films organiques auto-assemblés sur les substrats métalliques, est située au-delà de  $20\ \mu\text{m}$ .

Actuellement, seule la technologie du laser à électrons libres (*LEL*) permet d'accéder au domaine de  $20$  à  $100\ \mu\text{m}$ . Basée sur la propagation de paquets d'électrons dans le vide à travers le champ électromagnétique périodique, cette technologie permet de couvrir le spectre électromagnétique depuis l'*UV*, une limite imposée par la difficulté de réaliser des miroirs pour un faisceau de plus courtes longueurs d'onde, jusqu'au domaine micro-ondes.

Nous avons donc, dès 1991, développé un spectromètre *SFG* couplé au laser à électrons libres *CLIO*. Ce *LEL* est équipé d'un accélérateur linéaire générant un faisceau d'électrons dont l'énergie peut être ajustée entre  $4$  et  $6\ \text{MeV}$ . Comme le montre la Fig. 2.7, le faisceau est injecté dans un onduleur, générant un champ électromagnétique oscillant, placé au centre des deux miroirs métalliques qui délimitent la cavité du laser. La longueur d'onde d'émission du *LEL* est ajustable continûment en modifiant l'intensité du champ électromagnétique par déplacement des mâchoires de l'onduleur.

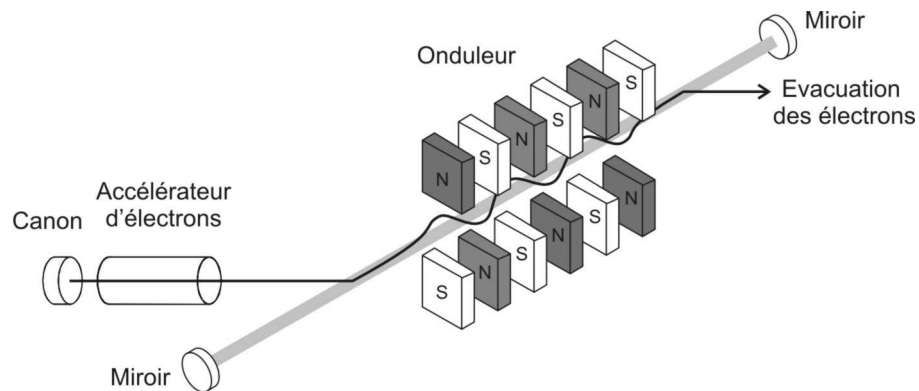


Fig. 2.7. Schéma de principe d'un laser à électrons libres.



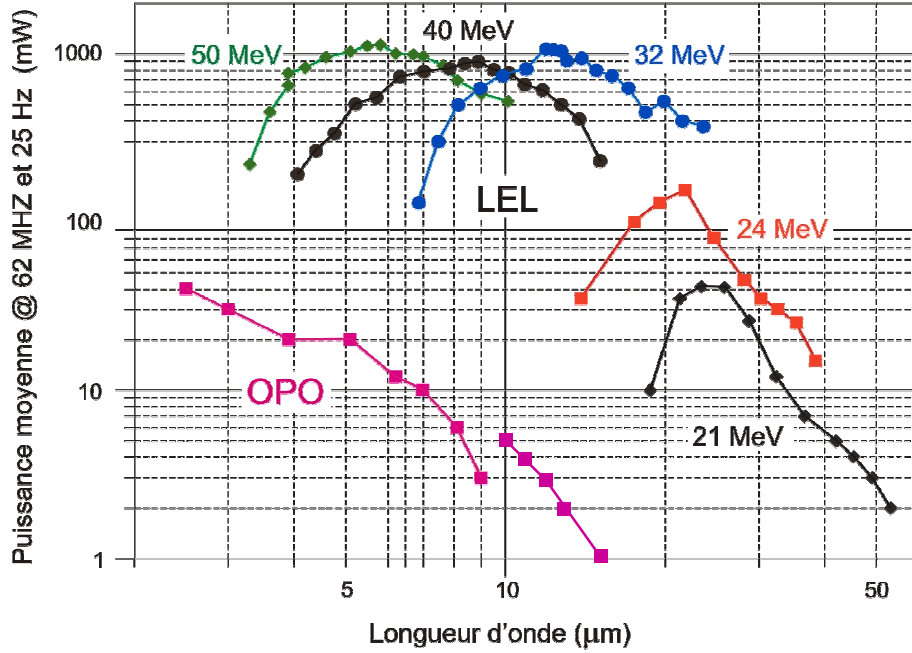


Fig. 2.8. Comparaison de l'agilité spectrale du *LEL CLIO* et des *OPO*.

Les agilités spectrales et les puissances du faisceau infrarouge générées par le *LEL CLIO* et les *OPO* présentés aux paragraphes 2.1 et 2.2 sont comparées à la Fig. 2.8. La fréquence d'émission des paquets d'électrons est de 32 MHz (16 ns de séparation entre chaque paquet) tandis que le cycle de travail de l'accélérateur est très faible puisque le faisceau est maintenu pendant des créneaux de 10  $\mu\text{s}$  (625 paquets) répétés à 25 Hz. Afin de réaliser des mesures *SFG*, nous avons donc développé un laser picoseconde générant le faisceau visible à fréquence fixe pouvant être synchronisé avec la structure temporelle particulière de *CLIO*. Il est construit sur la base d'un laser *Nd:YAG* picoseconde pompé par lampe flash.

La synchronisation entre les impulsions picosecondes du laser *Nd:YAG* et du *LEL* est assurée en injectant le signal d'horloge de 64 MHz du *LEL* dans le modulateur acousto-optique intracavité du laser *Nd:YAG*. La précision de la synchronisation est d'approximativement 40 ps et est meilleure que la durée de 70 ps des impulsions du laser *Nd:YAG*. Un modulateur acousto-optique extra-cavité est utilisé pour découper les trains d'une durée de 10  $\mu\text{s}$  (625 impulsions) hors du faisceau laser *Nd:YAG* de manière synchrone avec les trains générés par le *LEL*.

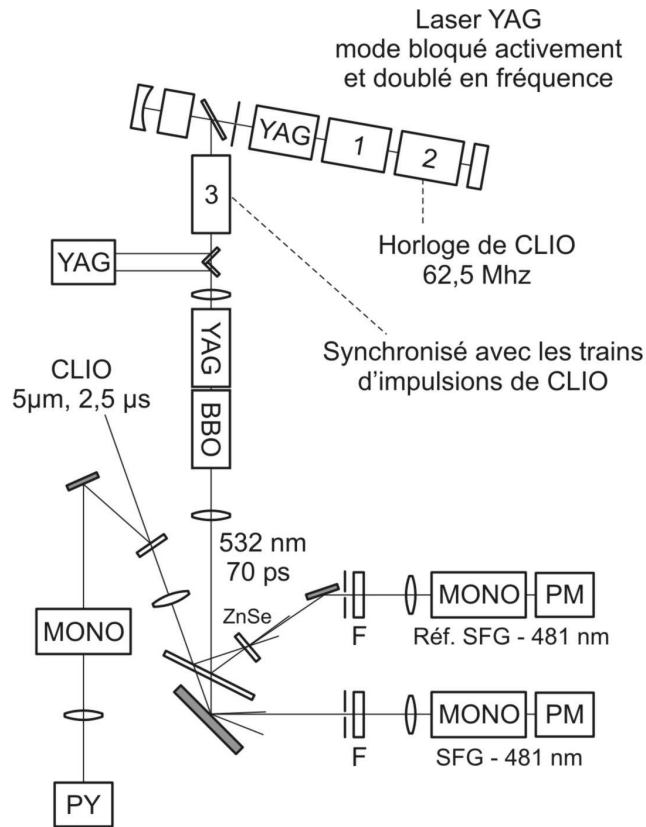


Figure 2.9. Schéma du spectromètre *SFG* couplé au laser à électrons libres *CLIO* (1 : lame *AsGa* ; 2, 3 : modulateurs acousto-optiques, *PY* : détecteur pyroélectrique, *MONO* : monochromateur, *PM* : photomultiplicateur, *YAG* : têtes amplificatrices *Nd:YAG*, *BBO* : cristal *SHG*).

Le faisceau visible ( $532\text{ nm}$ ) est obtenu par doublage de fréquence du faisceau *Nd:YAG* après amplification par double passage (Fig. 2.9).

Ce dispositif a été utilisé pour réaliser les mesures présentées aux paragraphes 3.1, 3.2 et 4.1. Ces résultats ont été soulignés dans un rapport d'audit<sup>20</sup> commandité par l'agence de l'énergie des *USA* en vue d'encourager le développement de *LEL* accordables dans l'infrarouge.



### 3 Modélisation microscopique des réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques permettent la conversion efficace de l'énergie électrique en énergie chimique. Comme nous le montre la Fig. 3.1, une interface électrochimique se différencie des interfaces gaz/solide d'une part, par la présence d'un champ électrique de surface intense de l'ordre de  $10^7 V/cm$  qui gouverne la réaction de surface en lieu et place de l'activité thermique, et d'autre part, par la présence de la phase liquide. Ces interfaces sont caractérisées par des mesures électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique illustrée à la Fig. 3.2. Néanmoins, l'identification des espèces spécifiquement adsorbées sur l'électrode [cf. Fig. 3.1.(a)] est une étape importante pour l'élaboration de modèles microscopiques des réactions de surface.

Parce que les interfaces électrochimiques sont des interfaces enterrées liquide/solide, seuls des photons peuvent être utilisés pour les sonder. Néanmoins, les spectroscopies optiques linéaires, telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexion, sont handicapées par le signal dominant de volume de l'électrolyte, qui oblige à recourir à des techniques de différentiation afin d'extraire le faible signal de surface.

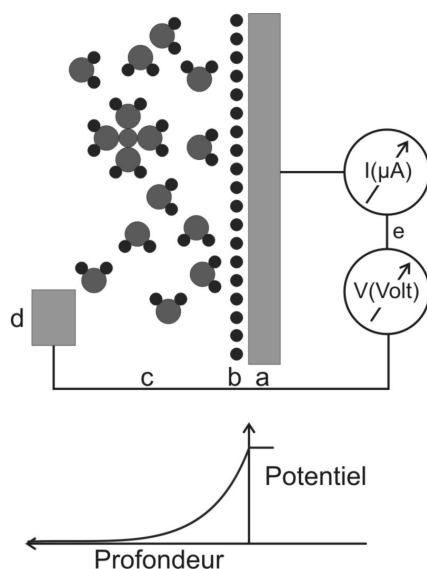


Fig. 3.1. Schéma de principe du contrôle du potentiel d'une interface électrochimique : (a) électrode métallique, (b) monocouche de molécules adsorbées spécifiquement, (c) électrolyte (d) électrode de référence, (e) mesure du courant et du potentiel de l'électrode.

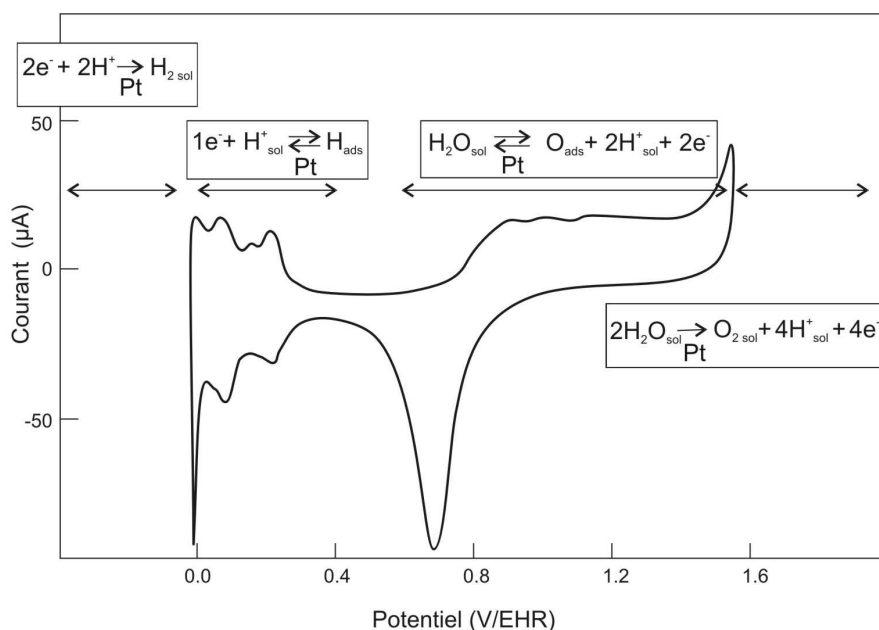


Fig. 3.2. Exemple de la mesure du voltamogramme d'une électrode de platine immergée dans un électrolyte aqueux  $H_2SO_4$  0,1 M. Le courant traversant l'électrode est mesuré en fonction du balayage cyclique du potentiel entre -0,1 et 1,6 V mesurés par rapport à l'électrode à hydrogène de référence (EHR). Les courants forts négatifs et positifs observés respectivement aux potentiels négatifs ou plus positifs que 1,6 V correspondent aux réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène, c'est-à-dire à l'électrolyse de l'eau. Les faibles signaux capacitifs observés entre 0 et 1,6 V/EHR correspondent à la migration de molécules ou d'atomes de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. Entre 0 et 0,4 V/EHR, le signal voltamétrique symétrique correspond à l'adsorption/désorption d'une couche stable d'hydrogène. Le signal observé entre 0,5 et 1,6 V/EHR correspond à l'oxydation/réduction de l'électrode.

D'autres techniques, telles que la spectroscopie Raman (*SERS*, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) ou Infrarouge (*SIRS*, *Surface enhanced InfraRed Spectroscopy*) exaltée en surface requièrent l'utilisation de surfaces rugueuses et empêchent donc la détermination précise des configurations d'adsorption. De par leur sélectivité interfaciale intrinsèque, des spectroscopies optiques non linéaires apparaissent donc particulièrement adaptées pour l'étude des interfaces électrochimiques.

Nous avons donc sélectionné deux réactions électrochimiques modèles de par leur intérêt fondamental et pour leur pertinence au niveau technologique pour le développement de piles à combustible : la réaction d'évolution de l'hydrogène et la décomposition du méthanol sur une électrode de platine.

### 3.1 Réaction d'évolution de l'hydrogène au contact de l'électrode de platine<sup>21,22</sup>

L'hydrogène est impliqué dans de nombreuses réactions de surface. En électrochimie, la réaction d'évolution de l'hydrogène (*REH*), c'est-à-dire l'électrolyse de l'eau avec production de  $H_2$ , est d'intérêt fondamental car omniprésente dans le cas le plus général d'un électrolyte aqueux et est impliquée dans plusieurs processus technologiques, tels que la corrosion des métaux dans les acides et la fragilisation des métaux par diffusion de l'hydrogène. En particulier la *REH* est la réaction de base des piles à combustible  $O_2$ - $H_2$  tandis que la diffusion de l'hydrogène au sein des électrodes métalliques est à la base de procédés de stockage de l'hydrogène.

La réactivité des électrodes de platine dans des électrolytes aqueux a fait l'objet de nombreuses études voltamétriques. Le voltamogramme obtenu pour une électrode polycristalline est présenté et interprété à la Fig. 3.2. La couche stable d'hydrogène déposée sur une électrode de platine aux faibles potentiels positifs entre 0 et 0,4 V par rapport au potentiel de déclenchement de la *REH* fait l'objet de nombreuses études. Sa signature voltamétrique présentée à la Fig. 3.2. apparaît très sensible à l'orientation cristalline du substrat.

Dans le domaine de surtension de l'hydrogène – potentiels négatifs par rapport au potentiel de déclenchement de la *REH* – le courant cathodique fort associé à la *REH* masque toute signature voltamétrique d'espèces adsorbées. Les mesures électriques réalisées suite à des changements abrupts de potentiel indiquent que la cinétique de la *REH* est indépendante de la structure de surface et suggèrent un faible taux de recouvrement ( $< 0,1$  monocouche) de l'intermédiaire de réaction de la *REH* aux faibles valeurs de surtension du potentiel.<sup>23,24</sup> Ces observations contrastent avec le taux de recouvrement de la couche stable déposée aux potentiels positifs, qui sature à une monocouche complète lorsque le potentiel s'approche du seuil de déclenchement de la *REH*.<sup>25,26</sup> La spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexion a permis de détecter la présence d'une bande entre 1900 et 2100  $cm^{-1}$  sur des substrats polycristallins et monocristallins de platine, de rhodium, d'iridium, et des monocristaux de platine<sup>27</sup> lorsque le potentiel positif de l'électrode s'approche du seuil de déclenchement de la *REH*. Cette bande est souvent attribuée à l'émergence de l'intermédiaire de réaction de la *REH* sous la forme d'un atome d'hydrogène adsorbé sur un site terminal. Néanmoins, plusieurs études remettent cette attribution en cause et démontrent que cette bande doit être attribuée à des atomes d'hydrogène adsorbés sur des défauts.<sup>28</sup>

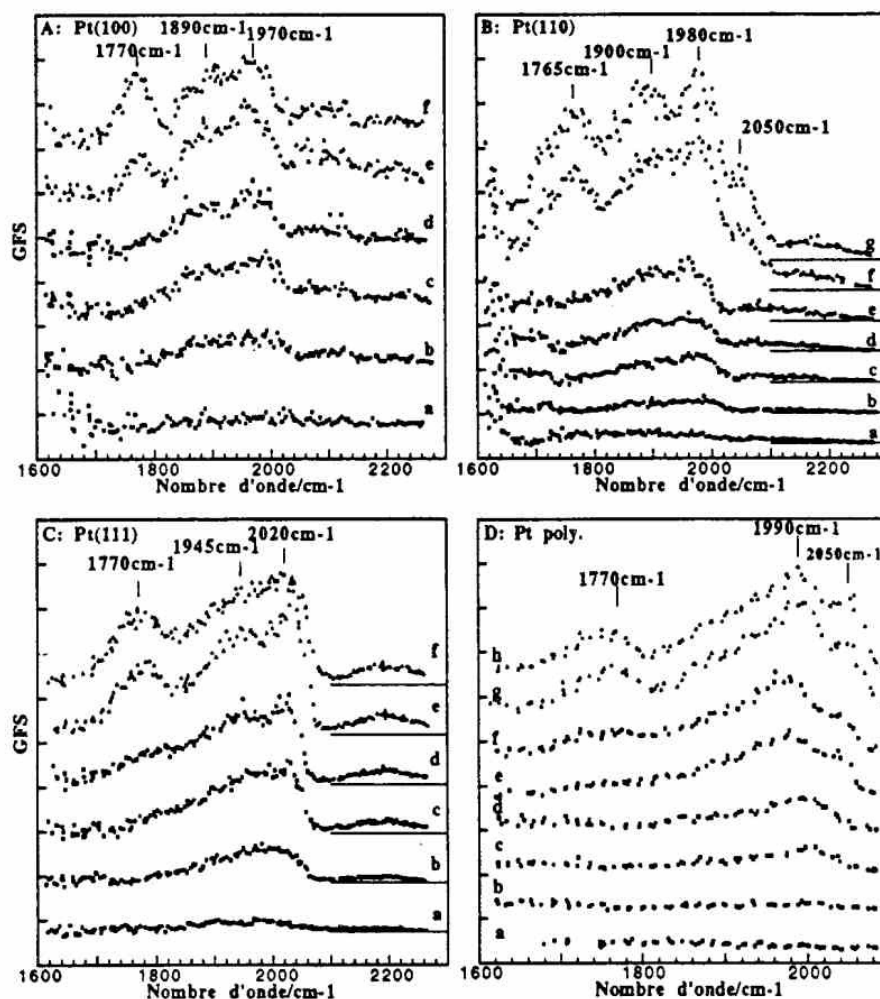


Fig. 3.3. Spectres *SFG* des électrodes de *Pt(100)*, *Pt(110)* et *Pt(111)* et du *Pt* polycristallin dans un électrolyte  $H_2SO_4$  aqueux. Les courbes sont décalées le long de l'axe vertical pour clarifier la présentation. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'Electrode à Hydrogène de Référence (*EHR*). (A) *Pt(100)*/ $H_2SO_4$  0,1 M: (a) 0,70 V, (b) 0,55 V, (c) 0,30 V, (d) 0,15 V, (e) 0,00 V, (f) -0,08 V; (B) *Pt(110)*/ $H_2SO_4$  0,1 M: (a) 0,65V; (b) 0,5 V, (c) 0,35 V, (d) 0,20 V, (e) 0,05 V, (f) -0,1 V. (C) *Pt(111)*/ $H_2SO_4$  0,1 M: (a) 0,5 V, (b) 0,35 V, (c) 0,20 V, (d) 0,05 V, (e) -0,10 V; (D) *Pt polycristallin* / $H_2SO_4$  0,05 M: (a) 0,55 V, (b) 0,45 V, (c) 0,35 V, (d) 0,25 V, (e) 0,15 V, (f) 0,05 V, -0,05 V, (h) -0,15 V.

L'utilisation de la spectroscopie vibrationnelle *SFG* semble particulièrement indiquée pour lever cette ambiguïté. Intrinsèquement sensible à l'interface et donc insensible à la perturbation de l'électrolyte lors de la *REH*, elle est applicable dans le domaine de surtension de l'hydrogène et offre la

possibilité de mesurer la signature spectrale de l'hydrogène adsorbé aux potentiels positifs et négatifs. Les mesures suivantes ont été réalisées à l'aide du spectromètre *SFG* couplé au laser à électrons libres *CLIO-FEL* dont la puissance infrarouge à  $5\ \mu\text{m}$  est de l'ordre de  $200\ \text{mW}$ . Ce dispositif permet d'obtenir en spectroscopie *SFG* une sensibilité suffisante pour détecter les vibrations *Pt-H*. L'évolution de la signature *SFG* de l'interface *H-Pt(111)*, *H-Pt(100)*, *H-Pt(110)* et *H-Pt* polycristallin dans un électrolyte aqueux avec  $0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  est présentée à la Fig. 3.3. On discutera séparément les spectres *SFG* obtenus pour des potentiels positifs et négatifs.

Les spectres *SFG* mesurés pour des faibles potentiels positifs (courbes *a*, *b*, *c*, *d* et *e*) inférieurs à  $0,3\ \text{V}$  présentent une résonance large entre  $1800$  et  $2100\ \text{cm}^{-1}$  pouvant être déconvoluée en deux bandes. L'intensité de ces résonances augmente régulièrement lorsque le potentiel diminue en dessous de  $0,2\ \text{V}$  et s'approche de  $0\ \text{V}$ , le seuil de déclenchement de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Ce domaine de potentiel correspond à l'adsorption d'une monocouche d'hydrogène stable générant la signature voltamétrique symétrique observée entre  $0,0$  et  $0,3\ \text{V}$  pour les différentes orientations cristallographiques de l'électrode de Pt, comme le montrent les Fig. 3.2 et 3.4.

Le domaine de fréquence de  $1900$  à  $2100\ \text{cm}^{-1}$  indique que les atomes d'hydrogène occupent un site terminal. L'observation d'une double bande contraste néanmoins avec la structure simple ( $1\times 1$ ) démontrée pour les interfaces *H-Pt(111)* et *H-Pt(100)* observées par *STM*<sup>29</sup> et par diffraction d'électrons lents.<sup>30</sup> L'observation systématique, pour ces deux surfaces, de structures bien connues ainsi que, pour les autres surfaces, d'une double bande peut s'expliquer par l'interaction de la couche d'hydrogène avec les molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  de la double couche électrochimique. En effet, *Bewick*<sup>31</sup> a proposé une liste de différentes configurations possibles de liaisons ponts hydrogène entre les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau de la double couche. La configuration présentée à la Fig. 3.5, correspondant à des dimères d' $\text{H}_2\text{O}$  liés à trois atomes d'hydrogène adsorbés, était considérée comme la plus probable car elle maximisait le nombre de liaisons par pont hydrogène tout en minimisant les contraintes angulaires. Parmi toutes les configurations proposées, cette configuration est aussi la seule qui lève la dégénérescence entre les atomes d'hydrogène adsorbés. Elle est donc la plus consistante avec les mesures *SFG*.

Aux potentiels négatifs, c'est à dire pour le domaine de surtension de l'hydrogène, la double résonance *SFG* de la couche d'hydrogène adsorbée au potentiel positif ( $1800$  à  $2100\ \text{cm}^{-1}$ ) reste stabilisée, indiquant que la mono-



couche d'hydrogène déposée au potentiel positif n'est pas perturbée par la *REH*. Une nouvelle bande est détectée à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'apparition d'une nouvelle espèce hydrogénée en surface. Apparaissant uniquement dans le domaine de surtension de l'hydrogène, cette bande est naturellement attribuée à l'intermédiaire de réaction de la *REH*. Cette espèce est soit co-adsorbée ou son taux de recouvrement reste faible de sorte que sa présence ne perturbe pas la couche stable. Le fait que sa signature spectroscopique est semblable pour toutes les orientations cristallines étudiées est consistant avec l'indépendance des propriétés électriques de la *REH* en fonction de la structure de surface de l'électrode.

La fréquence de  $1770\text{ cm}^{-1}$  se situe hors des domaines spectraux conventionnels des vibrations *H-métal* : de  $500$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  pour un site ponté et de  $1800$  à  $2200\text{ cm}^{-1}$  pour un site terminal. Cette fréquence est néanmoins proche de la valeur de  $1735\text{ cm}^{-1}$  observée<sup>32</sup> dans des complexes de type  $H_2Pt-R$ , suggérant que l'intermédiaire de la *REH* est un dihydrure. Nous montrerons dans le paragraphe suivant que cette espèce peut aussi être détectée dans une solution contenant du méthanol, indiquant que la coadsorption du *CO* ne bloque pas la *REH*.

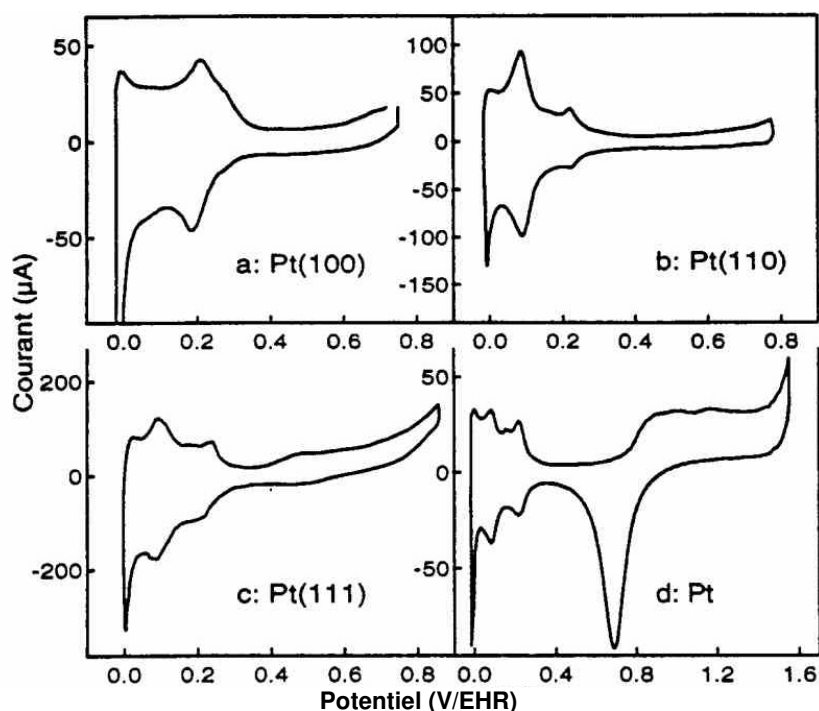


Fig. 3.4. Voltammogrammes des différentes électrodes de platine dans une solution de  $H_2SO_4$  0,1 M.

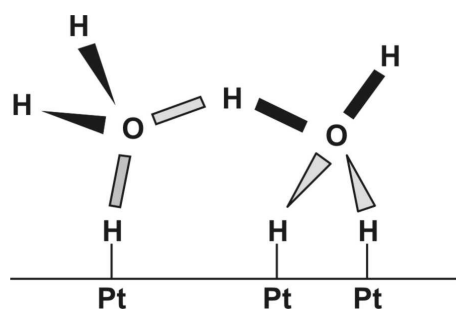


Fig. 3.5. Formation de ponts hydrogène entre des dimères d' $H_2O$  et les atomes d'hydrogène de la couche stable adsorbée sur le platine.

### 3.2 Décomposition du méthanol<sup>33,34</sup>

L'oxydation de petites molécules organiques, telles que le méthanol, est abondamment étudiée dans le cadre du développement de piles à combustible. L'objectif des études spectroscopiques est l'identification des intermédiaires de réaction agissant comme poison pour la réaction.

La décomposition du méthanol sur le platine est un système modèle qui fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexion.<sup>35</sup> L'interprétation de ces mesures étant affectée par le choix d'un potentiel de référence, nous avons réalisé des mesures *SFG* qui permettent l'acquisition d'une signature vibrationnelle absolue de l'interface aussi bien dans le domaine de potentiel positif que dans le domaine de potentiel de surtension de l'hydrogène.

La Fig. 3.6 montre l'évolution du spectre *SFG* d'une interface d'une électrode de platine dans un électrolyte aqueux contenant  $H_2SO_4$  0,05 M et  $CH_3OH$  0,1 M. En accord avec les mesures infrarouges antérieures,<sup>35</sup> la résonance *SFG* localisée à  $2050\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du  $CO$ , intermédiaire de réaction, poison, pour la décomposition du méthanol. Cette fréquence correspond à un site d'adsorption terminal. Le large épaulement localisé entre  $1800$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  doit être attribué à des molécules de  $CO$  présentant des liaisons doubles (pontées) et triples avec la surface de platine. La contribution relative du  $CO$  en site terminal par rapport à l'espèce formant des liaisons multiples décroît lorsque le potentiel s'approche du seuil de déclenchement de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Au-delà de cette limite, dans le domaine de surtension de l'hydrogène, le  $CO$  reste adsorbé sur l'électrode. Sa signature spectroscopique n'apparaît pas perturbée par l'émergence de la résonance à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribuée à l'intermédiaire de réaction *REH*. Ces mesures *SFG* démontrent donc que le  $CO$  reste coadsorbé avec l'intermédiaire de

réaction de la *REH* et que l'hypothèse que l'adsorption d'hydrogène déplace le *CO*, telle qu'elle a été adoptée pour interpréter certaines données infrarouges,<sup>35</sup> est erronée. En comparant les mesures des Fig. 3.3 et 3.6, on observe que la signature spectroscopique de l'intermédiaire de *REH* n'est pas perturbée par la présence de méthanol dans l'électrolyte et du *CO* en surface. Le signal du *CO* disparaît aux potentiels supérieurs à 0,6 V correspondant au seuil de déclenchement de la réaction d'oxydation du *CO* :

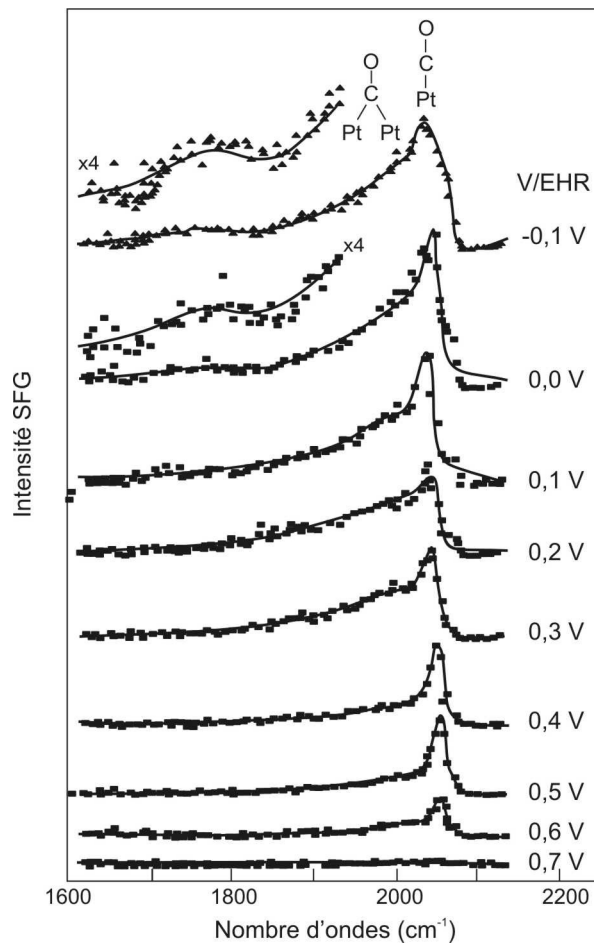


Fig. 3.6. Évolution du spectre *SFG* d'une électrode de platine immergée dans un électrolyte aqueux contenant  $H_2SO_4$  0,05 M et  $CH_3OH$  0,1 M. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté. Les données prises dans le domaine de surtension de l'hydrogène sont représentées par des triangles. Aux potentiels positifs, les données sont représentées par des carrés.

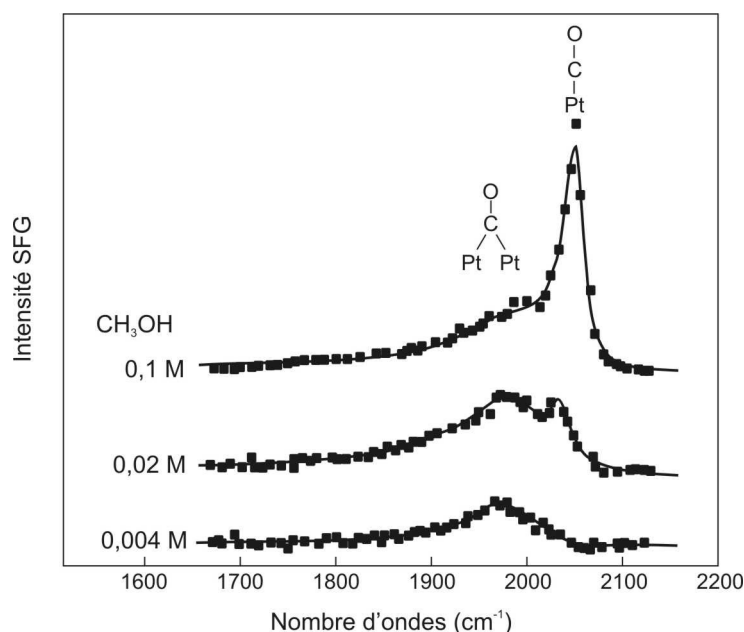


Fig. 3.7. Spectres *SFG* d'une électrode de platine immergée dans un électrolyte aqueux contenant  $\text{HClO}_4$  0,05 M et différentes concentrations de  $\text{CH}_3\text{OH}$  à potentiel fixe de 0,2 V/EHR.

En deçà de cette limite, on observe un renforcement de la large résonance située entre  $1800$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la bande étroite localisée à  $2050\text{ cm}^{-1}$  au fur et à mesure de la décroissance du potentiel, indiquant que les sites d'absorption du  $\text{CO}$  à coordinence multiple sont favorisés par rapport à la coordinence simple lorsque le potentiel est décalé vers les valeurs négatives. Cette tendance est aussi observée dans différentes études par spectroscopie infrarouge de l'électrode  $\text{CO}/\text{Pt}(110)$ .

Cet effet est expliqué par l'accroissement du transfert de charge du substrat vers l'orbitale  $2\pi^*$  (antiliante) du  $\text{CO}$  au potentiel négatif, le site à coordinence multiple favorisant le recouvrement de cette orbitale avec les fonctions d'onde des électrons du substrat. La coadsorption de la couche stable d'hydrogène sur les sites terminaux, aux faibles potentiels, peut aussi favoriser le déplacement du  $\text{CO}$  vers les sites "pontés". Ce dernier effet a clairement été mis en évidence en conditions d'ultra-haut vide dans le cas d'un substrat de  $\text{Rh}$ .<sup>36</sup> De la même manière, ce déplacement du  $\text{CO}$  est accentué dans le domaine de surtension de l'hydrogène en accord avec un intermédiaire de réaction adoptant un site terminal.

A potentiel constant, la répartition relative du  $CO$  dans les sites à coordinences multiples et sites terminaux dépend de la concentration du méthanol, comme le montre la Fig. 3.7. Ces données démontrent l'établissement d'un équilibre dynamique entre la concentration de méthanol au sein de l'électrolyte et le taux de recouvrement du  $CO$  à la surface de l'électrode. Pour une faible concentration de méthanol,  $[C] = 0,004\text{ M}$   $CH_3OH$ , le  $CO$  s'adsorbe uniquement sur les sites à coordinences multiples. Ces sites d'adsorption permettent un meilleur recouvrement des orbitales électroniques du substrat et de l'adsorbat et correspondent donc à une énergie d'absorption élevée. Pour les fortes concentrations,  $[C] = 0,1\text{ M}$   $CH_3OH$ , les sites terminaux à coordinences multiples sont privilégiés car ces derniers présentent un encombrement spatial plus faible et permettent d'augmenter le taux de recouvrement de surface.

#### 4 Dynamique vibrationnelle aux interfaces

La relaxation de l'énergie vibrationnelle aux interfaces est un processus fondamental qui contrôle la dynamique des réactions de surface. L'étude des propriétés dynamiques permet d'améliorer notre compréhension des interactions entre molécules adsorbées et leurs substrats. La majorité des études concernant les propriétés dynamiques des vibrations aux interfaces ont été réalisées sur de petites molécules, en particulier le  $CO$ , adsorbées sur différents substrats préparés en environnement ultra-haut vide.<sup>37</sup> Ces travaux démontrent l'importance des propriétés électroniques sur les processus de relaxation de l'énergie vibrationnelle de l'adsorbat vers le substrat métallique. En particulier, le processus de transfert dynamique de charge interfacial (*TDCI*), qui a été proposé théoriquement par *Persson et al.*, prévoit que la relaxation rapide de la vibration du  $CO$  adsorbé sur des métaux résulte du couplage entre la vibration d'élongation de la molécule et les degrés de liberté électroniques du substrat.<sup>38,39</sup> Comme représenté à la Fig. 4.1, ce modèle implique, d'une part, qu'une orbitale électronique  $|a\rangle$  de la molécule adsorbée soit hybridée avec les fonctions d'onde du substrat et, d'autre part, que l'énergie  $\varepsilon_a$  de cette orbitale soit modulée par la vibration moléculaire. Dans ces conditions, le modèle de *Persson et al.* prévoit que le temps de relaxation  $\tau_l$  de la vibration est donné par

$$\frac{1}{\tau_l} = \frac{\pi}{\hbar M} \left[ \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \xi} \rho_a(\varepsilon_f) \right]^2 \quad (4.1)$$

où  $\partial \varepsilon_a / \partial \xi$  est la variation de l'énergie de l'orbitale moléculaire  $|a\rangle$  par rapport à la coordonnée de déformation  $\xi$  de la molécule et  $\rho_a(\varepsilon_f)$  est la densité d'états de l'orbitale  $|a\rangle$  au niveau de Fermi ;  $M$  est la masse réduite de la vibration.

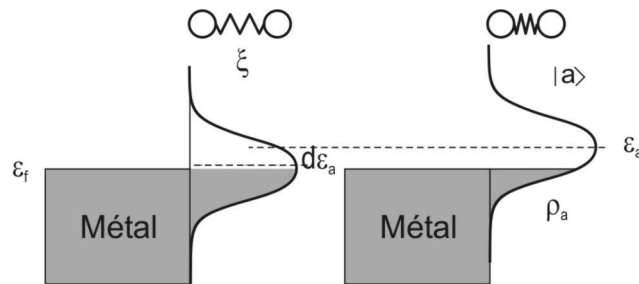


Fig. 4.1. Représentation du processus de Transfert Dynamique de Charge Interfacial (TDCI).

Outre cet effet sur la vitesse de relaxation, le développement semi-classique de ce modèle permet aussi de prévoir les conséquences spectroscopiques suivantes du processus de *TDCI*. L'équation du mouvement s'écrit :

$$M\ddot{\xi} = -M\omega_0^2 \xi - \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \xi} n \quad (4.2)$$

où  $M$ ,  $\omega_0$  et  $n$  sont respectivement la masse réduite, la fréquence de résonance de l'oscillateur et l'occupation de l'orbitale  $|a\rangle$ .

*Un décalage vers les basses fréquences de la fréquence du mode en fonction de l'occupation de l'orbitale :*

$$\Omega^2 = \omega_0^2 - \frac{\rho_a(\varepsilon_f)}{M} \left( \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \xi} \right)^2 \quad (4.3)$$

où  $\Omega$  est la fréquence de l'oscillateur "adouci".

*Induction d'une activité infrarouge au mode :*

$$\mu = ed \rho_a(\varepsilon_f) \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \xi} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} \quad (4.4)$$

où  $e$  est la charge de l'électron et  $d$  est la distance moyenne entre la charge de l'orbitale moléculaire et la surface.

*Un décalage du point d'équilibre de l'oscillateur :*

$$A_{\xi 0} = -\frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \xi} \frac{\langle n \rangle}{M\omega_0^2} \quad (4.5)$$

où  $\langle n \rangle$  est l'occupation moyenne de l'orbitale  $|a\rangle$ .

Afin de valider cette théorie, il est utile de vérifier l'influence de ces propriétés électroniques sur les propriétés vibrationnelles de la molécule adsorbée. A cet effet nous avons étudié deux systèmes modèles. D'une part, nous avons exploité la possibilité, en électrochimie, de décaler la valeur de  $\varepsilon_a$  par modification du potentiel de l'électrode et avons réalisé des mesures de vitesse de relaxation du *CO* adsorbé sur des électrodes de platine. D'autre part, nous avons montré que le  $C_{60}$  est une molécule sonde idéale pour l'étude des couplages électron-phonon d'interface. En effet, la haute symétrie du  $C_{60}$  implique une structure électronique et vibrationnelle simple, tandis que les propriétés électroniques du  $C_{60}$  peuvent être contrôlées par dopage aux métaux alcalins.

#### 4.1 Dynamique vibrationnelle de la molécule de CO à l'interface électrochimique<sup>40,41</sup>

La proposition théorique de *Head-Gordon*<sup>42</sup> suggérait que les variations importantes du champ électrique interfacial de l'ordre de  $5 \times 10^7$  V/cm sont susceptibles de modifier d'un facteur 2 la vitesse de relaxation de la vibration d'extension du CO adsorbé sur une surface métallique. La différence de potentiel entre l'électrode et la solution est essentiellement localisée à travers la première couche de molécules spécifiquement adsorbées à l'interface électrochimique. Cette variation du champ électrique d'interface peut être obtenue pour des variations de potentiel de l'ordre de 2 V.

A la suite de ces stimulations théoriques, nous avons réalisé des mesures de dynamique vibrationnelle sur des molécules de CO adsorbées sur électrode monocristalline de platine. La première expérience, réalisée pour l'interface CO/Pt(100), pour un électrolyte aqueux, a ensuite été répétée pour un électrolyte non aqueux, l'acétonitrile, permettant de conserver une monocouche de CO stable sur l'électrode pour des variations de potentiel supérieures à 2 V.

Le principe de la mesure pompe-sonde est illustré à la Fig. 4.2. Une première impulsion optique "pompe" excite la vibration d'élongation du CO de manière résonnante, tandis que la relaxation de l'excitation vibrationnelle est contrôlée par la mesure du signal SFG résonnant généré par deux impulsions optiques visible et infrarouge "sondes" retardées par un délai  $t$ .

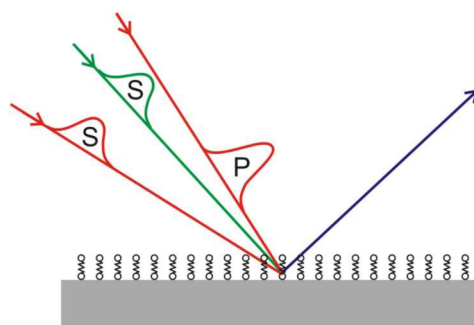


Fig. 4.2. Principe de la mesure pompe-sonde : (P) : impulsion "pompe" infrarouge, (S) : impulsions "sonde" verte et infrarouge ; la flèche bleue est la direction d'émission du signal SFG "sonde".



Pour une vibration modélisée par un système à deux niveaux, la décroissance de l'énergie stockée au sein de la vibration, caractérisée par un taux d'occupation  $N(t)$  de l'état excité, se mesure par la décroissance du signal *SFG*  $S(t)$ , par rapport à sa valeur  $S_0$ , obtenue en absence d'excitation par l'impulsion pompe. Pour une population négligeable de l'état excité à l'équilibre thermique et en l'absence d'effet cohérent, c'est-à-dire si le délai entre les impulsions pompe et sonde est supérieur à la durée d'impulsion et au temps de déphasage  $\tau_2$  de la vibration, la population de l'état excité provoquée par l'impulsion "pompe" est déduite par :

$$N(t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \sqrt{\frac{S(t)}{S_0}} \right] \quad (4.6)$$

et montre une décroissance exponentielle caractérisée par un temps de relaxation  $\tau_1$ . En présence d'effet cohérent,  $N(t)$  peut être calculé par le modèle de mélange à 5 ondes développé par *Harris et al.*<sup>43</sup>

Les courbes de relaxation  $N(t)$ , présentées aux Fig. 4.3 et 4.4, ont été mesurées pour deux interfaces électrochimiques : *CO/Pt(100)* en électrolyte aqueux  $H_2SO_4$  0,1M et *CO/Pt(110)* dans l'acétonitrile avec du percholorate de tétrabutylammonium 0,05 M. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du laser à électrons libres *CLIO*. Les mesures d'autocorrélation indiquent que la durée des impulsions infrarouges est de 1,4 ps. Cette valeur étant proche de  $\tau_1$ , les courbes  $N(t)$  sont comparées avec les prédictions du modèle de mélange à 5 ondes. La comparaison entre théorie et expérience permet de déduire un temps de relaxation vibrationnelle de  $\tau_1 = 1,7 \text{ ps} \pm 0,2 \text{ ps}$ . Cette valeur n'est pas significativement affectée par une modification de potentiel de 2 V obtenu pour l'électrolyte non aqueux. Ce temps de relaxation est aussi consistant avec les valeurs mesurées pour des interfaces semblables préparées en environnement *UHV* :  $\tau_1 \sim 2,1 \text{ ps}$  pour *CO/Pt(111)*,<sup>44</sup>  $\tau_1 = 2,0 \pm 1,0 \text{ ps}$  pour le *CO/Cu(100)*<sup>45</sup> et  $\tau_1 \sim 2 \text{ ps}$  pour *CO/Cu(111)*.<sup>46</sup>

Ces observations suggèrent que le processus de relaxation n'est pas affecté par la présence de l'électrolyte et du champ électrique interfacial. Néanmoins, seul le modèle de *Persson* permet d'expliquer la vitesse de relaxation rapide observée. Dans le cadre de ce modèle, l'invariance de  $\tau_1$  pour les différentes surfaces indique que la largeur de la fonction  $\rho_a$  est plus importante que le décalage en énergie de  $\varepsilon_a$  induit par la variation du potentiel. Ce décalage pouvant être estimé à  $\sim 40 \%$  de la variation totale du potentiel, l'orbitale hybridée  $|a\rangle$  doit présenter une fonction de densité d'états plus large que 0,8 eV. Pour le *CO* adsorbé sur des métaux, cette orbitale est identifiée comme étant l'orbitale antiliante  $2\pi^*$ .

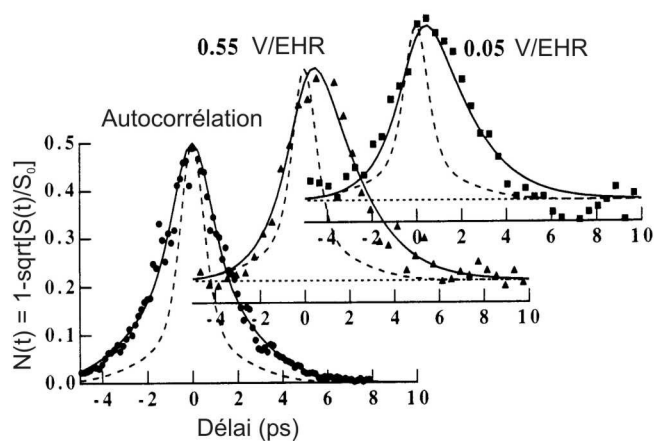


Fig. 4.3. Courbes d'autocorrélation de l'impulsion infrarouge *CLIO* et courbe de relaxation de la vibration du *CO* à l'interface *CO/Pt(100)* dans  $H_2SO_4$  0,1 M.

Les mesures de photoémission inverse<sup>47</sup> permettent d'estimer une largeur de 2 eV, ce qui explique la stabilité de la valeur de  $\tau_I$ .

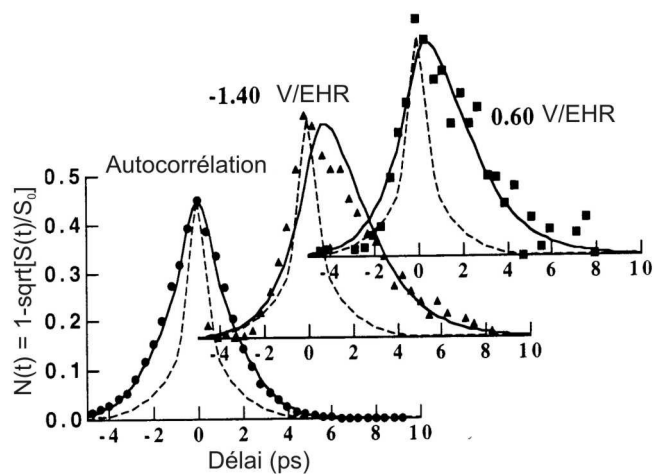


Fig. 4.4. Idem Fig. 4.3. mais pour le *CO* à l'interface *CO/Pt(110)* dans l'acétonitrile avec 0,05 M de perchlorate de tetrabutylammonium.

## 4.2 Transfert de charge dynamique à l'interface $C_{60}/Ag$ <sup>13,48,49,50</sup>

La haute symétrie moléculaire du  $C_{60}$  implique une structure vibrationnelle simple. Seuls quatre modes de vibration sont actifs en infrarouge et 10 modes sont actifs en Raman, ces deux propriétés étant exclusives de par la centro-symétrie de la molécule. La structure électronique du  $C_{60}$  se caractérise par une bande interdite de 2,2 eV séparant les orbitales *HOMO*, 10 fois dégénérée, et *LUMO*, 6 fois dégénérée. La molécule présente un caractère semi-conducteur mais peut être rendue supraconductrice et conductrice par dopage aux métaux alcalins, lequel induit un peuplement progressif de l'orbitale *LUMO*.

Lorsque la molécule est adsorbée sur un métal, un transfert de charge du substrat vers l'adsorbat induit un peuplement partiel de l'orbitale *LUMO*. Un dopage de couche chimisorbée avec des métaux alcalins permet d'accroître la charge de cette orbitale. A la saturation du dopage, l'orbitale *LUMO* est complètement remplie, ce qui correspond à une charge de 6 électrons par molécule. Ce remplissage progressif de la *LUMO* en fonction de l'exposition au potassium est clairement mis en évidence par les mesures *XPS* de *Tjeng et al.*<sup>51</sup> présentées à la Fig. 4.5. Le  $C_{60}$  apparaît donc comme une molécule sonde idéale pour vérifier expérimentalement les prédictions du modèle de *Persson et al.*, l'orbitale  $|a\rangle$  hybridée avec les fonctions d'onde du substrat étant bien identifiée comme étant l'orbitale *LUMO* et son niveau d'occupation contrôlable par dopage.

Nous avons donc sélectionné comme système modèle, la monocouche de  $C_{60}$  chimisorbée sur un cristal d'*Ag(111)*, préparée en environnement ultra-haut vide. Les évolutions des signatures vibrationnelles en fonction du dopage au potassium, mesurées respectivement par spectroscopie *SFG* et d'absorption infrarouge, sont présentées à la Fig. 4.6. Dans le domaine spectral étudié, de 1300 à 1500  $cm^{-1}$ , deux modes de vibration  $\alpha$  et  $\beta$  sont clairement détectés. La partie gauche de la Fig. 4.6 montre que leur activité infrarouge est très sensible au niveau du dopage au potassium. En effet, ce dopage induit une décroissance de l'activité infrarouge du mode  $\alpha$  et une décroissance de sa fréquence. Parallèlement, l'activité infrarouge du mode  $\beta$  augmente de manière abrupte à la saturation du dopage. La section efficace *SFG* étant proportionnelle au produit de l'activité infrarouge et Raman des modes, la comparaison des 2 séries de spectres de la Fig. 4.6 montre que, dans le cas de la couche saturée, les modes  $\alpha$  (1430  $cm^{-1}$ ) et  $\beta$  (1349  $cm^{-1}$ ) présentent respectivement un caractère dominant Raman et infrarouge. Ils doivent être attribués respectivement au mode Raman  $A_g(2)$  et infrarouge  $T_{1u}(4)$ .

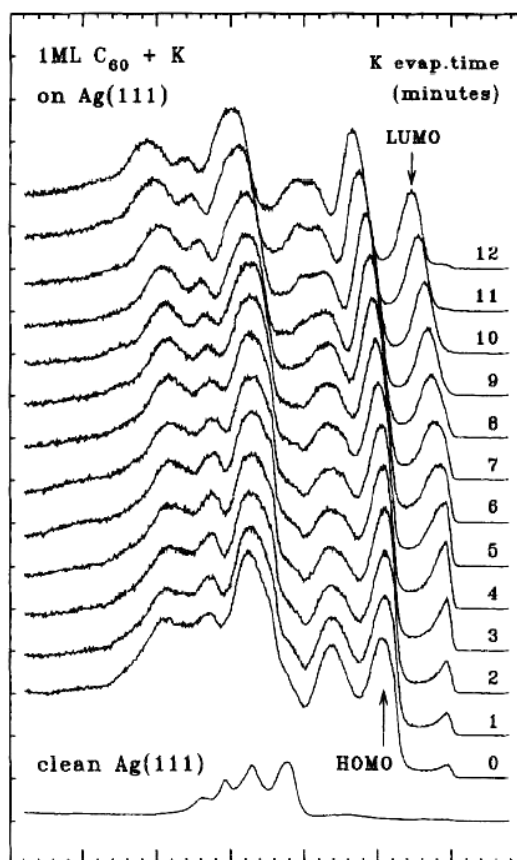


Fig. 4.5. Evolution du spectre de photoémission d'une monocouche de  $C_{60}/Ag(111)$  en fonction de l'exposition à un flux de potassium.<sup>51</sup>

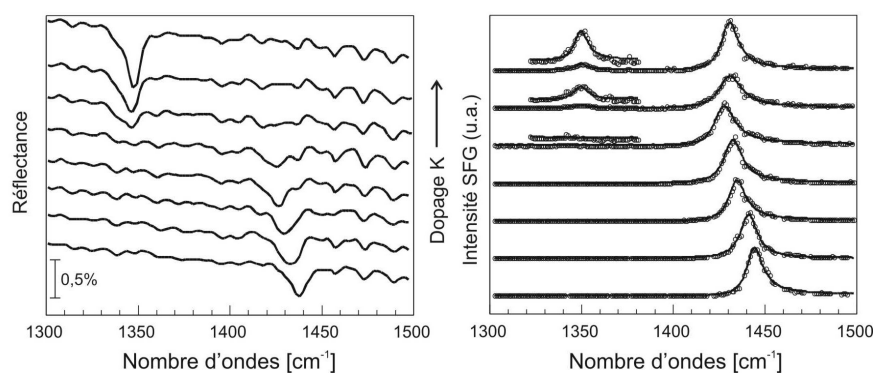


Fig. 4.6. A gauche : évolution du spectre infrarouge d'une monocouche de  $C_{60}/Ag(111)$  en fonction de l'exposition à un flux de potassium : (a) couche non dopée, (b) niveau de dopage intermédiaire, (c) saturation du dopage. A droite : idem pour la spectroscopie *SFG*.

Ces deux modes sont en effet localisés à  $1430\text{ cm}^{-1}$  et  $1342\text{ cm}^{-1}$  pour le  $C_{60}^{6-}$  dans les cristaux de  $K_6C_{60}$ .<sup>52,53</sup> L'augmentation de la section efficace du mode  $\beta$  dans les deux cas de la Fig. 4.6 s'explique par un effet de "phonon chargé" qui induit un accroissement de plusieurs ordres de grandeur de l'activité infrarouge du mode  $T_{1u}(4)$  lorsque la charge du  $C_{60}$  s'approche de 6 électrons.<sup>53,54,55</sup>

Contrairement au cas de la couche saturée au potassium où les propriétés vibrationnelles de la monocouche reflètent celles de la phase solide, la détection du mode  $A_g(2)$  – mode  $\alpha$  de la courbe  $a$  de la Fig. 4.6 – en spectroscopie infrarouge ne peut pas être reliée à des propriétés d'une phase solide connue du  $C_{60}$ . Que la déformation du  $C_{60}$  suite au processus d'adsorption puisse rendre compte de cette activité infrarouge importante et spécifique au mode  $A_g(2)$  est peu probable. Néanmoins, les observations spectroscopiques peuvent s'expliquer dans le cadre du modèle de *TDCI* décrit par les équations (4.1) à (4.3).

En effet, la haute symétrie du  $C_{60}$  implique que seuls les 8 modes  $H_g(1-8)$  quintuplets et les deux modes singulets  $A_g(1-2)$  peuvent être couplés à l'orbitale *LUMO* de symétrie  $t_{1u}$ .<sup>56</sup> Alors que les modes  $H_g(1-8)$  se couplent à des fluctuations quadripolaires – c'est-à-dire levant la dégénérescence de la *LUMO* – seuls les modes  $A_g(1-2)$ , conservant la symétrie de la molécule, peuvent moduler directement le niveau  $\varepsilon_{LUMO}$ . Le mode  $A_g(1)$ , correspondant au mode de respiration du  $C_{60}$  (modification du rayon de la sphère) situé à  $495\text{ cm}^{-1}$ , est en dehors du domaine spectral étudié, tandis que le mode  $A_g(2)$ , impliquant la modification de la taille des pentagones par rapport à celle des hexagones, est effectivement le mode attribué à la structure  $\alpha$ .

Une évaluation quantitative des paramètres du modèle de *TDCI* peut être réalisée. Le moment dipolaire  $\mu$  peut être estimé à  $0.1\text{ debye}$  si on prend une densité de surface  $M$  et un facteur de *Fresnel*  $F^2/\cos\theta$  respectivement de  $0,00115\text{ Å}$ ,  $2 \times 10^{-26}\text{ kg}$  et  $\sim 40$ . Si l'on admet deux valeurs réalistes de  $d = 1\text{ Å}$ , et  $\rho_{LUMO}(\varepsilon_f) = 1\text{ état/eV}$ , la valeur de  $\mu$  mesurée implique une force de couplage de  $\partial\varepsilon_{LUMO}/\partial\xi \sim 0,6\text{ eV/Å}$  compatible avec les estimations théoriques.<sup>57,58</sup> L'équation (4.5) qui décrit la déformation de l'oscillateur par la charge transférée vers la molécule, suggère une méthode alternative pour estimer la valeur du couplage  $\partial\varepsilon_{LUMO}/\partial\xi$ . En effet, la contraction des côtés des pentagones dans le  $C_{60}^{3-}$  contenu dans le composé supraconducteur  $Na_2CsC_{60}$  a été mesurée par diffraction de neutrons<sup>59</sup> égale à  $0,02\text{ Å}$ . Pour que cette déformation soit due au seul couplage *LUMO*- $A_g(2)$ , la valeur de  $\partial\varepsilon_{LUMO}/\partial\xi$ , obtenue à partir de l'équation (4.5), devrait être  $\sim 5\text{ eV/Å}$ ,

montrant que le couplage  $LUMO-A_g(2)$  responsable du processus de TDCI est insuffisant pour expliquer la totalité de la contraction des pentagones.

Ces premières observations expérimentales de la dépendance des propriétés électroniques sur le couplage électron-phonon d'interface, démontrent la véracité du modèle *TDCI*. Cette étude spectroscopique permet l'évaluation de la force de couplage entre le mode de déformation  $A_g(2)$  et l'orbitale  $t_{1u}$  *LUMO* du  $C_{60}$ . Ce couplage est susceptible d'intervenir soit directement dans les propriétés de supraconductivité<sup>57</sup> du  $C_{60}$  ou indirectement via la déformation induite par la charge.<sup>59</sup>



## 5 Transitions électroniques et couplages électron-phonon d'interface étudiés par spectroscopie *SFG* à deux couleurs

Les couplages entre les degrés de liberté vibrationnels et électroniques sont responsables des propriétés de volume telles que la résistivité, la supraconductivité, et la conductivité thermique. Dans le cas des réactions chimiques de surface, ces couplages sont directement impliqués dans les processus d'accommodation de l'énergie cinétique lors de l'adsorption et dans les processus de dissipation de l'énergie vibrationnelle de l'adsorbat au cours des réactions catalysées. En particulier, ces couplages sont à l'origine de l'effet *SERS* (Surface Enhanced Raman Scattering), c'est-à-dire de l'exaltation de plusieurs ordres de grandeur de l'activité Raman des modes de vibration des molécules adsorbées à la surface des métaux rugueux. Actuellement, seule la spectroscopie *SERS résonnante* utilisant un faisceau laser accordable, permet l'identification spectroscopique des transitions électroniques couplées aux modes de vibration d'interface. Néanmoins cette technique est limitée aux substrats métalliques rugueux et ne permet de sonder qu'une partie, typiquement quelques pourcents, de l'adsorbat inhomogène. Comparable à la spectroscopie *SERS résonnante*, la spectroscopie *2C-SFG* ou *SFG* à deux couleurs mesure l'activité Raman des modes de vibration de surface en fonction de l'onde visible excitatrice visible. La *2C-SFG* présente l'avantage d'être applicable pour des adsorbats ordonnés et des substrats isolants ou métalliques.

Dans un premier temps, nous avons recherché une molécule permettant de démontrer expérimentalement l'exaltation de la signature vibrationnelle *SFG* de l'adsorbat lorsque la fréquence du faisceau visible est accordée en résonance avec une transition électronique. Les premières mesures de *2C-SFG* réalisées sur des molécules auto-assemblées d'alcanethiols n'ont pas permis de mettre cet effet en évidence. Par contre, elles nous ont permis de mettre en évidence la nature résonnante de la *réponse non linéaire des substrats métalliques*.

*Des couplages électron-phonon dans les molécules adsorbées* ont ensuite pu être observés dans les cas d'une monocouche de porphyrine adsorbée sur du platine ainsi que pour les monocouches de  $C_{60}$  adsorbé sur de l'*Ag(111)*.



### 5.1 Réponse non linéaire des substrats métalliques<sup>60,61</sup>

Les premières mesures de *2C-SFG* ont été réalisées pour des films de dodécane-thiol [ $CH_3-(CH_2)_{10}-C-S-H$ ] adsorbés sur différents substrats de platine, d'argent et d'or.

Le domaine spectral infrarouge de  $2800$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibration d'élongation des liaisons *CH* tandis que la fréquence du faisceau visible variait de  $450$  à  $650\text{ nm}$ . Comme nous le montrent les Fig. 5.1 et 5.2, la signature vibrationnelle du dodécane-thiol est indépendante de la longueur d'onde du faisceau visible dans le cas des substrats de platine et d'argent. Ceci indique qu'aucun couplage électron-phonon au sein de l'adsorbat n'est détecté dans la plage de fréquence étudiée. Par contre, cette signature évolue considérablement en fonction de la longueur d'onde du visible dans le cas d'un substrat d'or. Cette variation doit donc être attribuée aux propriétés particulières du substrat d'or.

Afin d'étudier les contributions de l'adsorbat et du substrat au signal non linéaire, les données expérimentales des Fig. 5.1, 5.2 et 5.3 ont été comparées à la réponse théorique d'un ensemble d'oscillateurs lorentziens :

$$I_{SFG}(\omega_{ir}, \omega_{vis}) = \left| \chi_{sub}^{(2)}(\omega_{vis}) + \sum_q \frac{a_q}{(\omega_q - \omega_{ir} - i\Gamma_q)} \right|^2 \quad (5.1)$$

où  $\chi_{sub}^{(2)}(\omega_{vis})$  est un nombre complexe qui décrit la contribution du substrat au signal non linéaire.  $a_q$ ,  $\omega_q$  et  $\Gamma_q$  sont les forces d'oscillateur, la fréquence et la constante de dissipation des oscillateurs d'indice  $q$ . Les données obtenues sur le platine et l'argent indiquent que les propriétés des oscillateurs ( $a_q$ ,  $\omega_q$  et  $\Gamma_q$ ) sont indépendantes de la fréquence du faisceau visible. D'autre part,  $\omega_q$  et  $\Gamma_q$  doivent être identiques pour chaque substrat. En tenant compte de cette hypothèse, la comparaison des spectres *SFG* avec l'équation (5.1) permet de déduire la dépendance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau visible, de l'amplitude et de la phase de

$$\chi_{sub}^{(2)}(\omega_{vis}) = \left| \chi_{sub}^{(2)}(\omega_{vis}) \right| e^{i\theta(\omega_{vis})} \text{ pour chaque métal.}$$

Comme nous le montre la Fig. 5.4, les substrats de platine et d'argent présentent une susceptibilité non linéaire indépendante de la longueur d'onde. Par contre le substrat d'or présente une exaltation de l'amplitude  $\left| \chi_{sub}^{(2)}(\omega_{vis}) \right|$  à la fréquence *SFG* ( $\omega_{SFG} = \omega_R + \omega_{vis}$ ) de  $460\text{ nm}$  correspondant à une fréquence du faisceau visible ( $\omega_{vis}$ ) de  $530\text{ nm}$ . Cette exaltation s'accompagne d'un changement de phase  $\theta(\omega_{vis})$  de  $180^\circ$ .

Fig. 5.1. Spectres  $2C$ -SFG du dodécaneethiol adsorbé sur un substrat de platine.

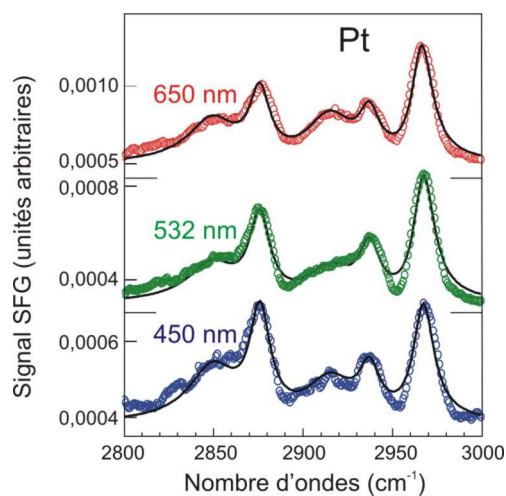


Fig. 5.2. Spectres  $2C$ -SFG du dodécaneethiol adsorbé sur un substrat d'argent.

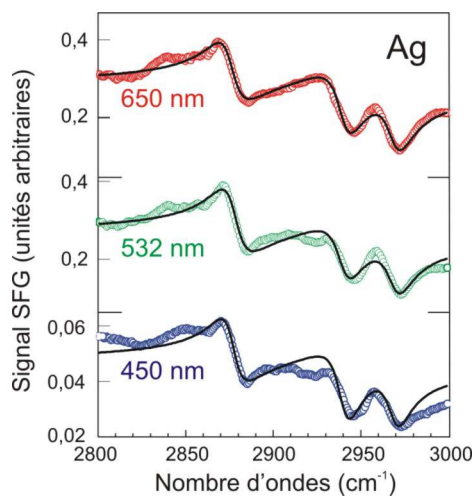
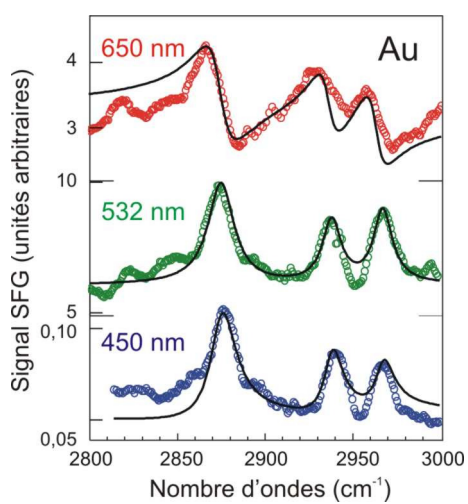


Fig. 5.3. Spectres  $2C$ -SFG du dodécaneethiol adsorbé sur un substrat d'or.



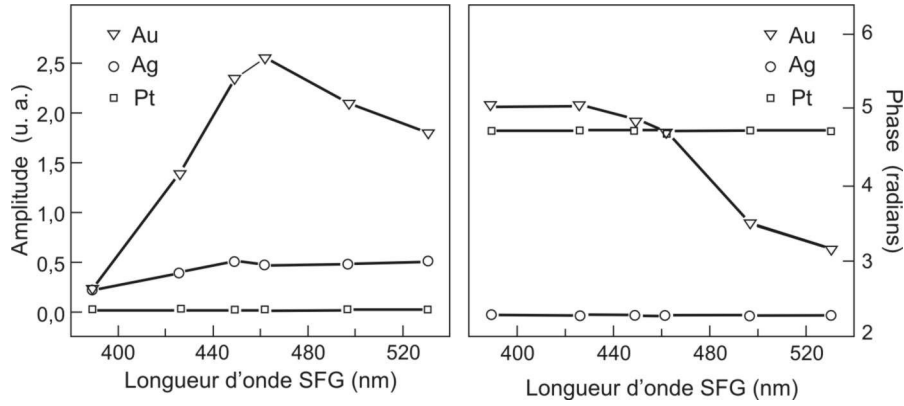


Fig. 5.4. Evolution de l'amplitude et de la phase de la susceptibilité non linéaire de surface des différents métaux en fonction de la fréquence *SFG*.

En comparant, les structures électroniques des 3 substrats présentés la Fig. 5.5, nous pouvons attribuer cette résonance à l'excitation d'électrons  $|d\rangle$  vers le niveau de *Fermi* de l'or. Cette transition électronique n'est pas présente pour les substrats d'Ag et de Pt. En effet, pour l'Ag, cette transition électronique, située à  $350\text{ nm}$ , n'est pas accessible dans la gamme spectrale visible étudiée tandis que, pour un métal de transition comme le Pt, l'orbitale  $|d\rangle$  est alignée sur le niveau de *Fermi*.

Ce résultat démontre la possibilité d'étudier les propriétés électroniques de surface par spectroscopie *2C-SFG*.

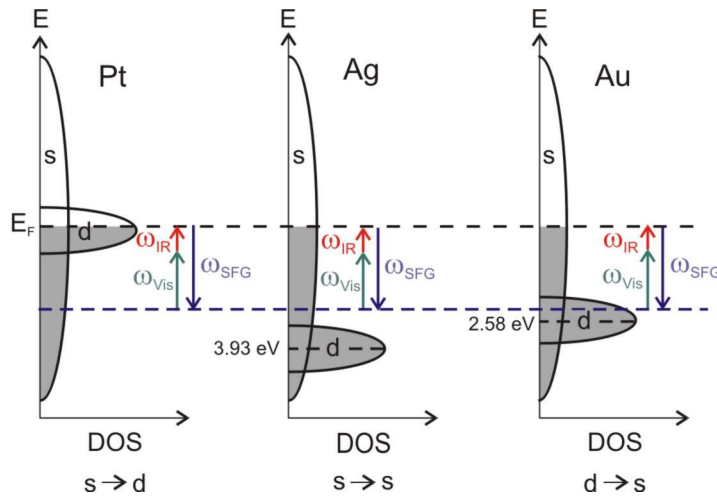


Fig. 5.5. Représentation schématique de la structure électronique (*DOS*) du platine, de l'argent et de l'or.

## 5.2 Couplages électron-phonon au sein de molécules adsorbées

### *Porphyrine adsorbée sur le platine*<sup>60</sup>

Un effet d'exaltation du signal *SFG* de l'adsorbat a pu être observé dans le cas d'un groupement de porphyrine. L'échantillon consiste en un film de porphyrine fonctionnalisé avec une chaîne d'alcanethiol, auto-assemblé sur un substrat de platine (Fig. 5.6.). La méthode de préparation est semblable à celle décrite dans les paragraphes précédents pour les films de dodécane-thiol. Comme le montre la Fig. 5.6, l'intensité du signal *SFG* des vibrations d'élongation du *CH* – domaine spectral de 2800 à 3200  $\text{cm}^{-1}$  – est maximale lorsque la fréquence du faisceau visible s'approche de 510 nm.

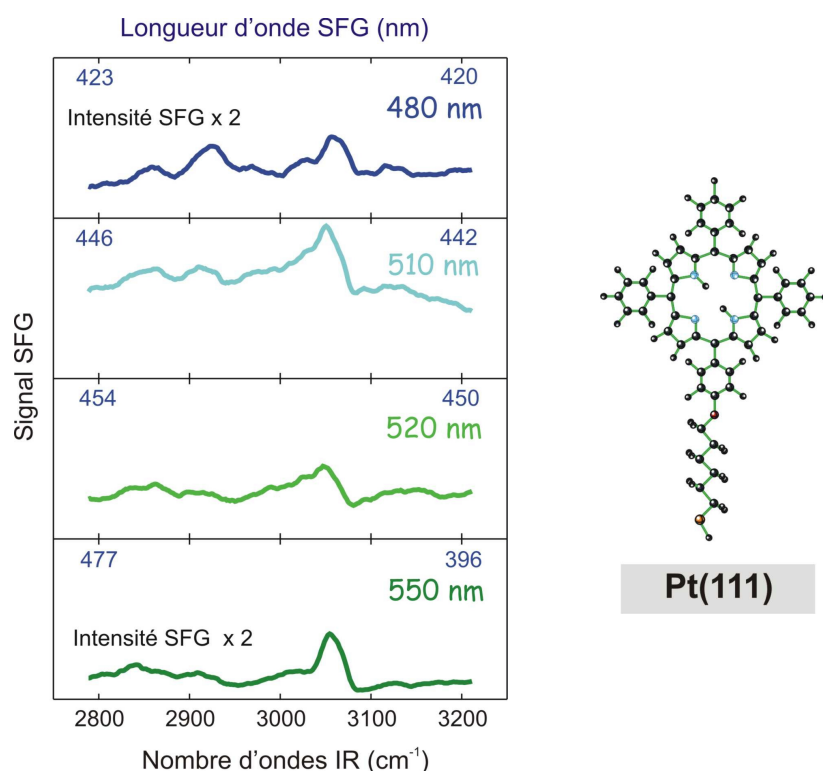


Fig. 5.6. A gauche : spectres *SFG* d'un film de porphyrine fonctionnalisée avec un alcanethiol, auto-assemblé sur platine. A droite, représentation schématique de la molécule de porphyrine.

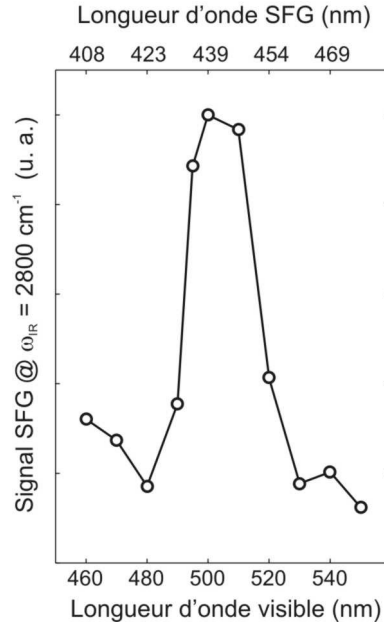


Fig. 5.7. Exaltation du signal non linéaire du film de porphyrine fonctionnalisée en fonction de la longueur d'onde du faisceau visible pour  $\omega_r = 2800 \text{ cm}^{-1}$ .

La Fig. 5.7 présente l'évolution du signal *SFG* à  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , en fonction de la fréquence du faisceau visible. Le substrat de platine ne présentant pas de résonance électronique significative dans le domaine de balayage de la fréquence du faisceau visible (voir paragraphe précédent), cette exaltation doit être attribuée aux propriétés de l'adsorbat. Cet effet doit être relié à la transition électronique  $\pi\text{-}\pi^*$  de la porphyrine responsable de l'observation de la bande *SORET* ou *B* en spectroscopie d'absorption *VIS-UV*. La bande *SORET*, localisée à  $418 \text{ nm}$  en solution, se décompose en 2 composantes, localisées à  $430$  et  $402 \text{ nm}$ , au sein de films de *Langmuir-Blodgett*.<sup>62</sup>

Si l'on suit l'intensité du signal *SFG* en fonction de la fréquence du faisceau visible  $\omega_{vis}$  pour une fréquence fixe du faisceau infrarouge, on observe un maximum du signal non linéaire à la fréquence-somme,  $\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_r = 440 \text{ nm}$ , en accord avec la composante haute fréquence de la bande *SORET* observée dans les films de *Langmuir-Blodgett*.

***C<sub>60</sub> adsorbé sur Ag***<sup>63</sup>

La haute symétrie de cette macro-molécule lui confère des couplages électron-phonon forts et très sélectifs qui sont par ailleurs responsables de l'exaltation de plusieurs ordres de grandeur de l'activité infrarouge des modes  $T_{1u}(4)$  et  $A_g(2)$  lors du dopage aux métaux alcalins et lors de l'absorption sur un substrat d'argent. Les mesures *SFG* utilisant un faisceau à fréquence fixe égale à 532 nm sont présentées et discutées dans un paragraphe précédent.

Des mesures préliminaires de *2C-SFG* ont été réalisées pour les mêmes films de  $C_{60}$  déposés sur un monocristal d'*Ag(111)*, tels qu'étudiés au paragraphe 4.2. Contrairement aux mesures présentées dans ce paragraphe 4.2, les mesures de *2C-SFG* ont été réalisées alors que le film était exposé à l'atmosphère ambiante provoquant une oxydation lente du film qui accroît la fréquence du mode  $A_g(2)$ . A l'exception de cet effet, les propriétés vibrationnelles restent essentiellement semblables à celles mesurées pour un film conservé en environnement ultra-haut vide.

Comme nous le montre la Fig. 5.8, la résonance *SFG* attribuée au mode  $A_g(2)$  du  $C_{60}$  présente une exaltation importante lorsque la fréquence du faisceau visible s'approche de 530 nm. L'évolution du maximum d'intensité de la résonance *SFG*, en fonction de la fréquence du faisceau visible, est comparée à la Fig. 5.9 avec l'évolution des coefficients de *Fresnel*. Ces derniers présentent un minimum à 350 nm correspondant à la transition interbande de l'*Ag* mais ne peuvent pas expliquer l'exaltation du signal *SFG* à 530 nm. Cette exaltation doit donc être attribuée à une transition électronique à l'interface  $C_{60}/Ag$ . La fréquence de 530 nm correspondant à  $\sim 2,3$  eV est légèrement supérieure à la largeur de la bande interdite de 2,2 eV séparant les orbitales *HOMO-LUMO* de la molécule isolée, mais est inférieure à la première transition électronique permise ( $h_u$  *HOMO* et  $t_{lg}$  *LUMO*+1) de 2,85 eV.<sup>64</sup>

En conséquence, nous proposons d'attribuer cette résonance à la transition ( $h_u$  *HOMO*  $\rightarrow$   $t_{1u}$  *LUMO*). La transition *HOMO-LUMO*, normalement interdite par symétrie, est toutefois la plus intense dans le spectre de pertes d'énergie d'électrons<sup>65</sup> (EELS) du  $C_{60}$ . L'implication de la *LUMO* dans la transition couplée est, elle, totalement compatible avec les règles de symétrie du  $C_{60}$ . En effet, le couplage électron-phonon requiert un décalage de la position d'équilibre de l'oscillateur entre l'état électronique fondamental et excité<sup>66</sup> afin d'obtenir des coefficients de *Franck-Condon* non nuls. Dans le cadre du modèle de *TDCI* décrit précédemment au chapitre 4, l'équation (4.5) implique donc un couplage  $\partial \varepsilon_{LUMO} / \partial \zeta$  non nul.

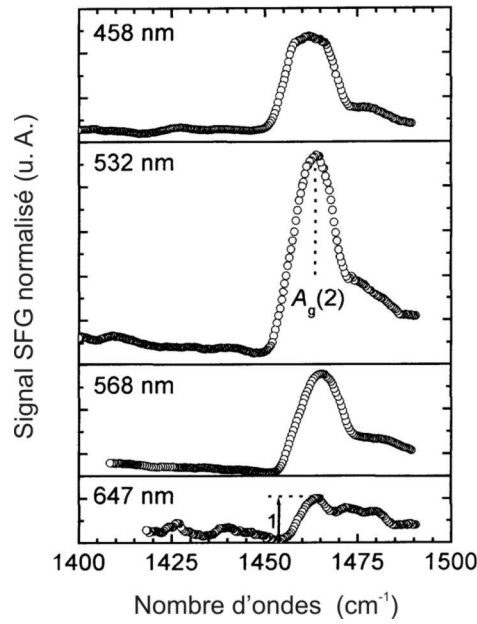


Fig. 5.8. Spectres 2C-SFG d'une monocouche de  $C_{60}$  déposé sur  $Ag(111)$  pour différentes longueurs d'onde du faisceau visible.

Pour les mêmes raisons de symétrie évoquées au paragraphe précédent, le couplage  $A_g(2)$  avec l'orbitale  $t_{1u}$  LUMO est donc compatible avec ce critère sévère.

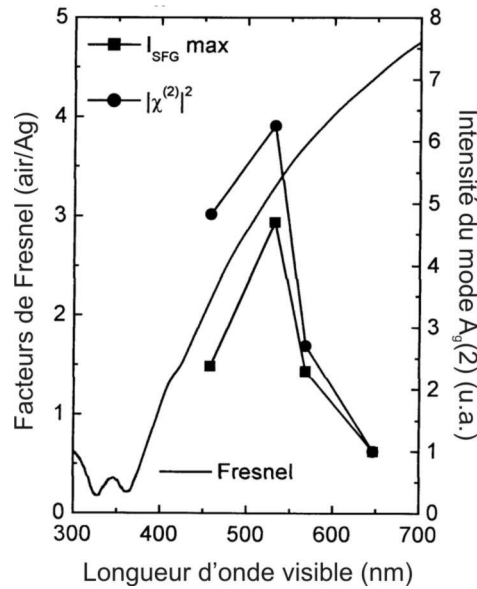


Fig. 5.9. Evolution de l'intensité de la résonance du mode  $A_g(2)$  et des facteurs de  $FRESNEL$  en fonction de la longueur d'onde du faisceau visible.

## 6 Détermination de la conformation d'adsorption de composés organiques conjugués par comparaison entre les spectres *SFG* expérimentaux et calculés par méthode *ab initio*

Les molécules organiques conjuguées présentent un grand potentiel d'applications en électronique et en optoélectronique, par exemple pour la réalisation de films antistatiques, la fabrication de transistors à effet de champ, de diodes électroluminescentes, de biocapteurs et de dispositifs électroniques moléculaires. Dans la majorité de ces applications, les molécules organiques sont accrochées sur une électrode métallique. La caractérisation et le contrôle de la conformation d'adsorption sont donc des prérequis à la mise au point de ces dispositifs.

La spectroscopie d'absorption de rayons *X* résolue angulairement permet l'évaluation de l'orientation d'une orbitale électronique particulière mais le choix de la procédure d'analyse et la connaissance insuffisante de l'environnement moléculaire sont sources d'incertitude dans l'interprétation.<sup>67</sup> La détermination de la conformation d'adsorption par spectroscopies vibrationnelles telles que la spectroscopie infrarouge et de pertes d'énergie d'électrons lents (*HREELS*) est rendue difficile de par la complexité de la signature vibrationnelle et la faible sensibilité envers l'ordre dans la phase adsorbée et l'orientation moléculaire.<sup>68</sup> Par contre, les règles de sélection de la spectroscopie *SFG* conduisent à une simplification de la signature vibrationnelle et à une très haute sensibilité envers le niveau d'organisation des films adsorbés, l'anisotropie azimutale,<sup>69</sup> la conformation d'adsorption et le retournement moléculaire.<sup>70</sup> Néanmoins, le domaine spectral restreint des dispositifs *SFG* a limité l'exploitation de ses potentialités essentiellement à l'étude des vibrations *CH* ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) des groupements terminaux dans les films d'alcanethiol. Dans les deux paragraphes suivants nous montrons que la spectroscopie *SFG* peut être utilisée pour déterminer la conformation d'adsorption de systèmes organiques conjugués plus complexes.

La première étude est consacrée au contrôle *in situ* de la croissance d'un film de *nitroaniline-dodécane*thiol à l'interface *éthanol/Au* par spectroscopie *SFG* dans le domaine spectral de  $1400\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$  recouvrant le mode d'élongation du groupement *NO*<sub>2</sub>. Ce système a été sélectionné par le fait que le groupement nitroaniline est souvent considéré comme système modèle pour l'étude des propriétés optiques non linéaires dans les composés organiques.<sup>71</sup>



Le deuxième travail concerne l'étude de la conformation d'adsorption d'un film de *thiophénol* sur de l'*Ag* par spectroscopie *SFG* dans le domaine de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  recouvrant les modes de déformation du squelette de carbone. Le thiophénol est un système modèle abondamment étudié pour évaluer la conductivité entre une électrode métallique et le corps d'une molécule conjuguée.<sup>72</sup> Nous avons répété ces mesures pour le cas d'un film de naphthalénethiol sur l'*Ag*, ce deuxième système permettant d'observer l'accroissement de complexité dans le cas d'une molécule plus large.

Dans les deux cas, nous démontrons que la spectroscopie *SFG* dans le domaine spectral de 5 à  $21\text{ }\mu\text{m}$  est particulièrement adaptée à la détermination de la conformation d'adsorption de molécules organiques conjuguées, d'une part, par la simplification de la signature *SFG* dans ce domaine spectral, et d'autre part, par la polarisabilité non linéaire importante associée à la déformation des squelettes de carbone.

### 6.1 Contrôle *in situ* de la croissance d'un film de para-nitroaniline-dodécane-thiol sur Au<sup>66</sup>

La molécule représentée à la Fig. 6.1. est constituée d'une chaîne alcanethiol terminée par un groupement nitroaniline. Lorsqu'une solution de  $2\text{ }\mu\text{mol}$  de para-nitroaniline-dodécane-thiol (*p-NAT*) dans l'éthanol est au contact d'une électrode d'or, un film monocouche se forme par accrochage de la fonction thiol sur le substrat métallique suivant la réaction  $[G-S-H + Au \rightarrow G-S-Au + \frac{1}{2}H_2]$ . L'évolution du spectre *SFG* pendant la croissance d'un film auto-assemblé de *p-NAT* sur une électrode d'or est présentée à la Fig. 6.2.

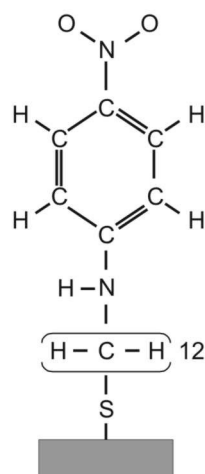


Fig. 6.1. Schéma d'une molécule de para-nitroaniline-dodécane-thiol adsorbée sur substrat d'*Au*.

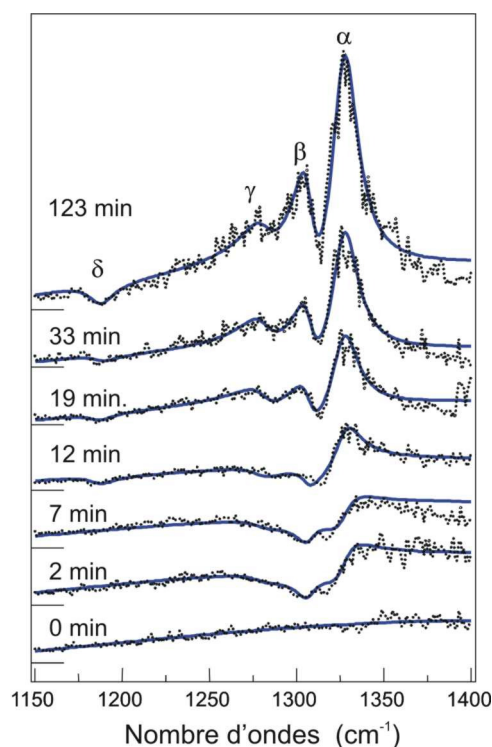


Fig. 6.2. Evolution du spectre *SFG* d'une électrode d'or immergée dans une solution d'éthanol avec une concentration  $2 \mu\text{M}$  de *p-NAT*.

Ces mesures sont réalisées alors que le substrat est en contact avec une solution d'éthanol contenant  $2 \mu\text{mol}$  *p-NAT*. En suivant les travaux ultérieurs,<sup>73</sup> la résonance *SFG* dominante,  $\alpha$ , doit être attribuée à la vibration d'extension du  $\text{NO}_2$  du groupement terminal *p-NAT*. L'attribution des structures  $\beta$  et  $\gamma$  est moins précise, la dernière correspondant à la combinaison de 2 bandes infrarouges situées respectivement à  $1291 \text{ cm}^{-1}$  et  $1271 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans un premier temps, nous avons comparé les courbes expérimentales à la réponse théorique d'un ensemble d'oscillateurs lorentziens décrits par l'équation (1.23). Les fréquences des différentes résonances sont considérées indépendantes du temps d'exposition et sont ajustées pour obtenir la meilleure comparaison. Par contre, la phase et l'amplitude de chaque oscillateur  $A_v = |A_v|e^{i\varphi_v}$ , peuvent évoluer au cours de la croissance du film. La Fig. 6.3 montre que les amplitudes  $|A_v|$  se stabilisent à leur valeur maximale après un temps d'exposition de *120 minutes*, correspondant donc à la saturation du film.

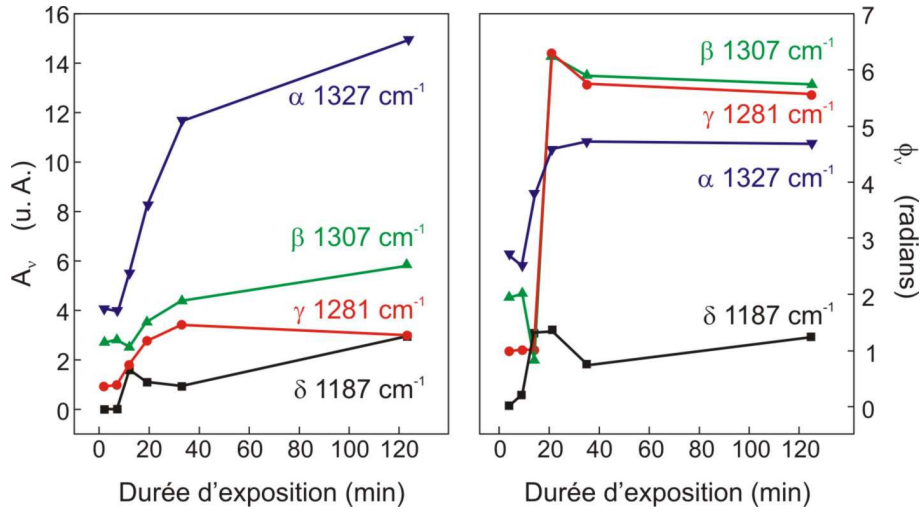


Fig. 6.3. Évolution des amplitudes et phases des oscillateurs des quatre résonances SFG.

La Fig. 6.3 indique aussi que les phases  $\phi_v$ , varient de manière brutale pendant les premières 20 min. de croissance du film. En vertu de l'équation (1.16) qui relie les forces d'oscillateur  $A_v$  avec l'orientation de la molécule, cette observation peut s'expliquer par la modification de la conformation d'adsorption des molécules pendant la première étape de croissance du film, la conformation d'adsorption se stabilisant après un temps d'exposition de 40 min.

Dans une deuxième étape d'analyse, les données expérimentales sont comparées aux spectres SFG calculés par méthode *ab initio*. Etant donné que les modes de vibration détectés correspondent aux déformations du groupement terminal et afin de limiter la taille des calculs, ces derniers sont limités au *N-methyl-4 nitro-aniline* ( $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ ). La procédure numérique permettant de déterminer l'activité Raman,  $\partial\alpha/\partial Q_v$ , et infrarouge,  $\partial\mu/\partial Q_v$ , et la fréquence,  $\omega_v$ , de chaque mode de vibration est détaillée dans la référence [71]. En adoptant  $F_v = 6 \text{ cm}^{-1}$ , pour toutes les vibrations, l'orientation moléculaire dans la couche saturée est déterminée en comparant le résultat de l'équation (1.19) avec la courbe expérimentale obtenue après un temps d'exposition de 120 min.

Comme le montre la Fig. 6.4, la signature SFG théorique de la monocouche dépend fortement de l'orientation moléculaire. La meilleure correspondance expérience/théorie est obtenue pour un angle  $\theta = 58^\circ$  entre l'axe *N-N* du groupement *NAT* et la normale de la surface (Fig. 6.5).

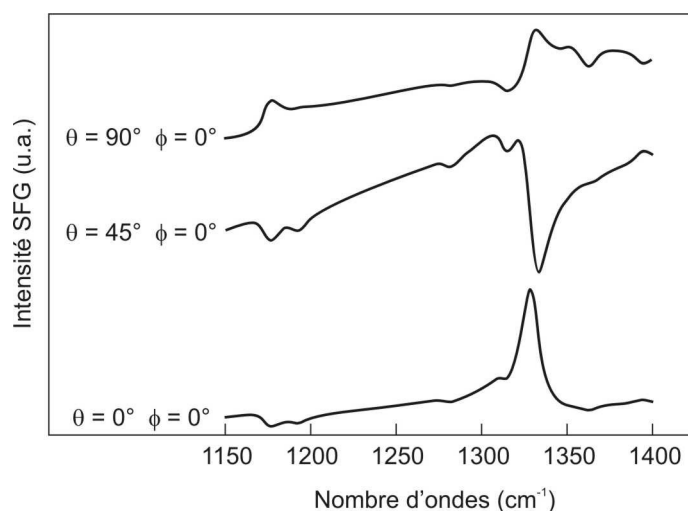


Fig. 6.4. Sensibilité de la signature *SFG* du *p*-*NA* calculée par méthode *ab initio* en fonction de l'orientation moléculaire.

Cette valeur de  $58^\circ$  est comparable à la valeur de  $55^\circ$  déterminée par génération du second harmonique et par diffraction de rayons  $X$  pour la même interface en atmosphère ambiante<sup>73</sup> mais diffère de la valeur de  $36^\circ$  déduite de mesures *SHG* avec l'interface au contact de l'éthanol.<sup>74</sup> Notons néanmoins que ces résultats peuvent être mis en doute par une étude numérique récente<sup>75</sup>

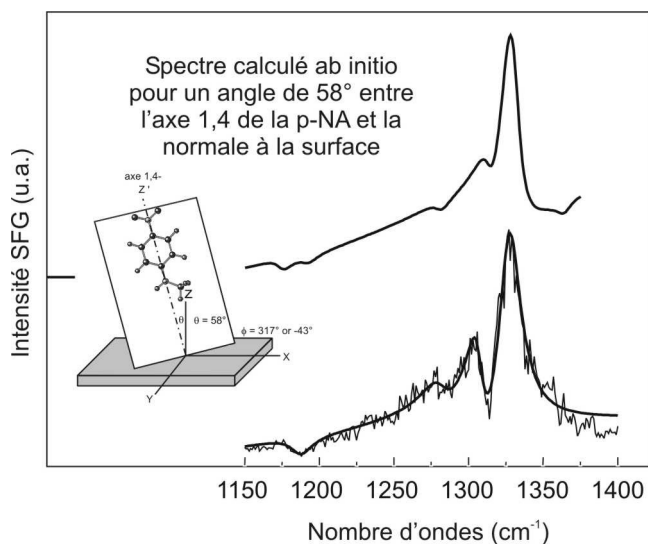


Fig. 6.5. Comparaison du spectre *SFG* expérimental de la *p*-*NA* avec le spectre calculé par méthode *ab initio*.

## 6.2 Détermination de la conformation d'adsorption des molécules conjuguées par spectroscopie SFG dans la gamme spectrale correspondant aux modes de déformation du squelette de carbone : thiophénol/Ag<sup>73,76</sup>

Les films de thiophénol (*TP*) et de naphthalénethiol (*NTT*) sont préparés par immersion d'un substrat d'argent (film d'argent déposé sur du mica) dans une solution d'éthanol contenant respectivement un 1,0 mM du composé thiol. Dans les deux cas, l'accrochage des molécules sur l'électrode est réalisé par réaction du groupement thiol *G-S-H* avec le substrat comme décrit au paragraphe précédent dans le cas d'un film d'alcanethiol. Les spectres *SFG* mesurés sur la gamme spectrale de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , et présentés à la Fig. 6.6, sont réalisés avec l'*OPO* tandem *KTP/CdSe* décrit au chapitre 2. Il s'agit, à notre connaissance, du premier spectre *SFG* mesuré au-delà de 11  $\mu\text{m}$  avec un laser de table.

Dans le cas du *TP*, nous avons déterminé la configuration d'adsorption par comparaison des données expérimentales avec des spectres *SFG* calculés par méthode *ab initio*. Le détail de la procédure numérique est repris dans l'article.<sup>76</sup> Les modes de vibration localisés dans le domaine de 500 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés schématiquement à la Fig. 6.7.

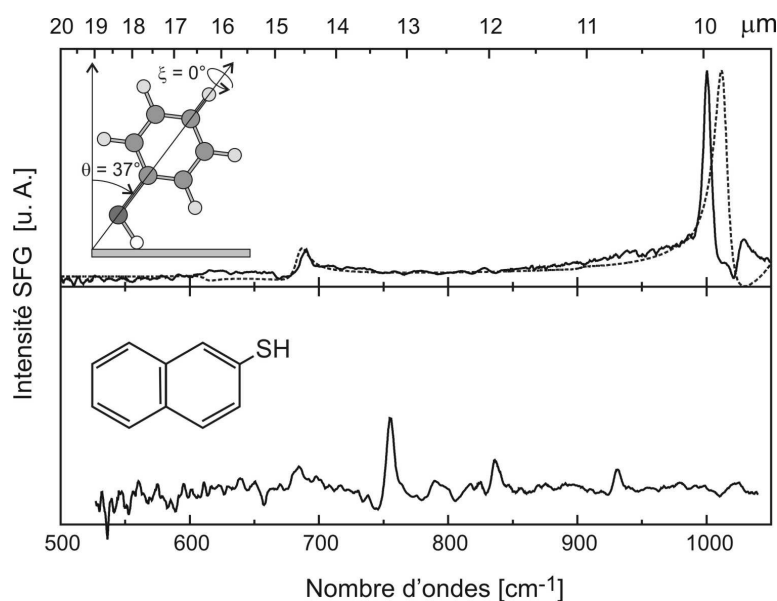


Fig. 6.6. Spectres *SFG* d'un film de thiophénol (panneau supérieur) et de naphthalène (panneau inférieur) déposés sur substrat d'argent.

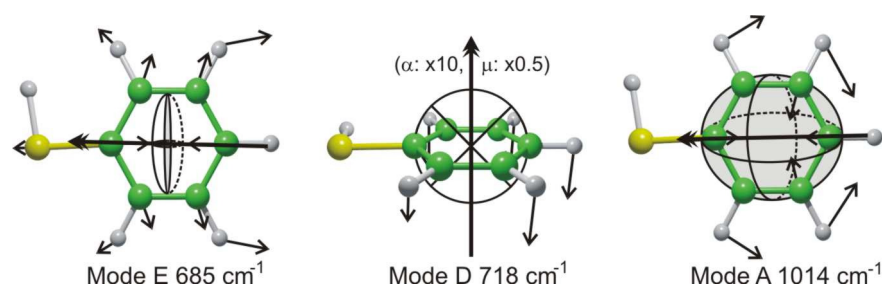


Fig. 6.7. Modes de vibration du thiophénol calculés par méthode *ab initio*. Les moments dipolaires infrarouges et les tenseurs Raman sont représentés schématiquement.

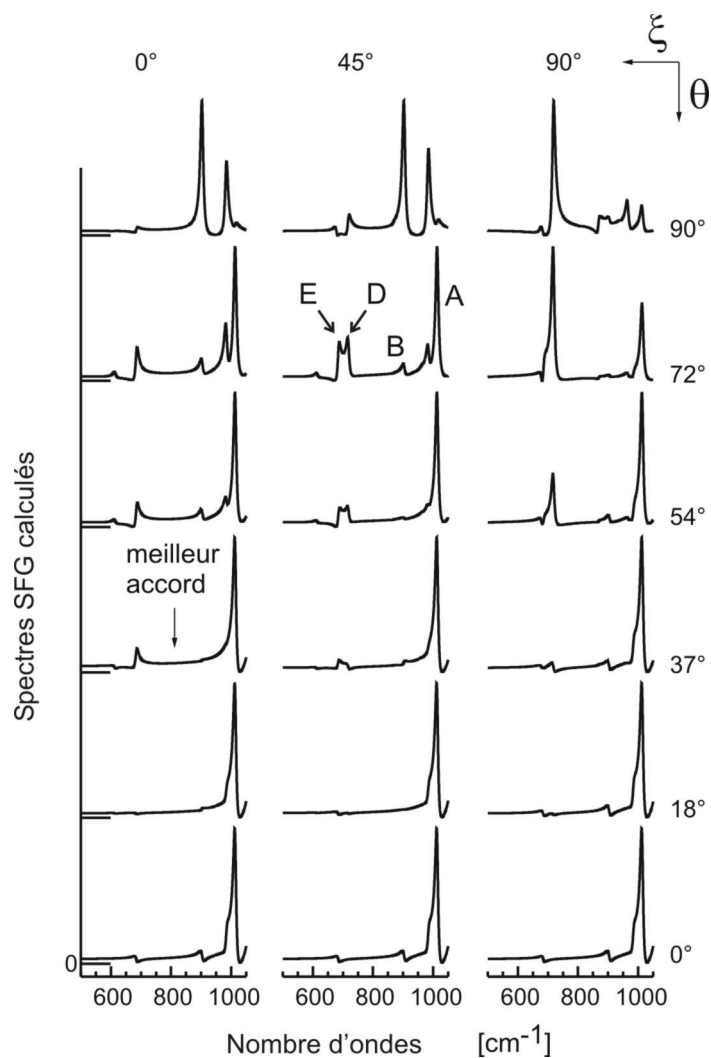


Fig. 6.8. Spectres *SFG* du Thiophénol/Ag calculés par méthode *ab initio*.

Suivant ces calculs, la résonance *SFG* intense observée entre 950 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la déformation *A* dans le plan de l'anneau benzoïque qui présente un moment dipolaire quasi-parallèle à la liaison *S-C* et une forte activité Raman quasi isotrope. Les structures observables entre 650 et 750  $\text{cm}^{-1}$  reçoivent les contributions de deux déformations de géométrie très différentes. La première, le mode *D* à 718  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à une déformation en dehors du plan du cycle et est caractérisée par une faible activité Raman et un moment dipolaire perpendiculaire au cycle, tandis que la seconde correspond à la déformation *E* dans le plan de l'anneau avec un moment dipolaire parallèle à l'axe *C-S* et une activité Raman caractérisée par un disque. Finalement, les calculs prévoient l'existence des modes *B* à 984  $\text{cm}^{-1}$  et *C* à 903  $\text{cm}^{-1}$ , qui ne sont pas observés expérimentalement.

La signature *SFG* théorique est alors calculée à l'aide de l'équation (1.19) en supposant une orientation homogène des molécules adsorbées définies par les angles  $\theta$  et  $\xi$  (Fig. 6.6) et un élargissement homogène de 6  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque vibration lorentzienne. Les simulations théoriques pour un ensemble de valeurs de  $\theta$  et  $\xi$  régulièrement réparties sont présentées à la Fig. 6.8. La meilleure correspondance entre la signature *SFG* calculée et mesurée est obtenue pour  $\theta = 37^\circ \pm 10^\circ$  et  $\xi = 0^\circ \pm 20^\circ$ . Ce résultat doit être comparé à la valeur de  $\theta = 24^\circ \pm 10^\circ$  déterminée dans les dernières études de ce film par *XPS* résolu angulairement.<sup>67</sup>

Ce résultat concorde donc avec les travaux précédents démontrant que le *TP* forme un film ordonné sur l'*Ag* avec une liaison *C-S* moins inclinée par rapport à la normale que l'angle obtenu dans le cas d'un substrat d'*Au*, pour lequel  $\theta$  approche  $50^\circ$ . Une valeur de  $\xi$  proche de zéro concorde avec l'observation expérimentale<sup>77</sup> et les prédictions théoriques<sup>78</sup> que les chromophores aromatiques adoptent préférentiellement une configuration en "arêtes de hareng" (*herringbone*).

## **7 Perspectives : étude et développement de biocapteurs basés sur la spectroscopie *SFG***

De nombreux biocapteurs sont basés sur la formation, à une interface liquide/solide, d'un film de biomolécules "sondes" pouvant réagir avec les traces de biomolécules "cibles" diluées dans le milieu aqueux. L'augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la concentration des molécules "cibles" à l'interface par rapport au volume de la solution permet leur détection sensible à l'aide de techniques spécifiquement sensibles aux interfaces.

L'identification des espèces chimiques interfaciales est traditionnellement obtenue par les spectroscopies d'absorption infrarouge (*IRAS*) et de diffusion Raman exaltée de surface (*SERS*). La profondeur d'analyse de l'*IRAS* de quelques  $\mu m$ , c'est-à-dire de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée que l'épaisseur de la couche moléculaire interfaciale, implique néanmoins l'utilisation de techniques de soustraction de spectres afin d'extraire le faible signal des molécules adsorbées par rapport au signal dominant du liquide. D'autre part, les spectroscopies *SERS* et *SEIRAS* (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy) sensibles aux interfaces requièrent l'utilisation de films métalliques rugueux et ne permettent pas l'analyse de films ordonnés et homogènes.

La spectroscopie *SFG* est intrinsèquement sensible aux interfaces où la centro-symétrie de volume des matériaux est brisée. Cette technique apparaît donc parfaitement appropriée à l'étude des biomatériaux comme le démontre une première mesure de la signature vibrationnelle d'un mince film de biopolymère déposé sur un isolant et la sensibilité de cette signature spectroscopique à l'interaction du film avec l'eau.<sup>79</sup> Nous proposons de poursuivre cet axe de recherche qui vise à exploiter les potentialités de la spectroscopie *SFG* pour l'étude des molécules biologiques.

### ***Stratégie scientifique***

Dans un premier temps, nous étudierons les conditions optimales pour la réalisation de mesures *SFG* sur des biomolécules adsorbées sur un substrat métallique. Des résultats récents montrent que la configuration de réflexion totale atténuée (*ATR*) est la plus prometteuse pour l'étude de ce type d'interfaces. La seconde étape consistera à comparer les performances des spectroscopies *SFG* et d'absorption infrarouge pour l'étude de deux



biocapteurs modèles impliquant d'une part la reconnaissance entre deux protéines, et, d'autre part, l'hybridation entre 2 brins d'*ADN*.

### **Spectroscopie SFG en configuration ATR**

L'analyse par *SFG* de l'interface solution/métal nécessite de limiter l'épaisseur du film de solution au-dessus du substrat afin d'éviter l'absorption du faisceau infrarouge. Même si l'épaisseur de la solution peut être réduite à quelques  $\mu\text{m}$  en pressant l'électrode contre la fenêtre d'une cellule (Fig. 7.1a) l'absorbance de la solution limite la qualité de l'analyse dans les domaines de fréquence correspondant aux bandes d'absorption des groupements *OH* ( $2,6 - 3 \mu\text{m}$  et  $5,5 - 7 \mu\text{m}$ ). Une alternative expérimentale consiste à adopter la configuration de *Kretschmann* où l'interface liquide/solide est sondée par les ondes évanescentes résultant de la réflexion des faisceaux sur un fin film métallique (Fig. 7.1b). Cette configuration évite l'absorption du faisceau *IR* par la solution ainsi que tous les problèmes liés à la faible diffusion de réactifs au sein du mince film de solution. Les premières études *SFG* en configuration *Kretschmann* présentaient un faible rapport signal sur bruit.<sup>80,81</sup> Récemment, les chercheurs du laboratoire *LASMOS*, ont démontré la possibilité d'augmenter la sensibilité de cette technique d'un ordre de grandeur, dans le cas de films d'or, en décalant la fréquence du faisceau visible vers  $460 \text{ nm}$  en dehors de la résonance avec la transition interbande de l'or proche de  $530 \text{ nm}$ .

Cette configuration apparaît maintenant comme la plus prometteuse pour l'étude de biocapteurs formés par accrochage d'un film de biomolécules "sondes" sur un film d'or. Elle permet des mesures *SFG* du capteur en contact avec une solution sans limitation d'épaisseur, ce qui est essentiel pour déterminer les performances d'un capteur, qui se mesurent en fonction de la plus faible concentration de molécules "cible" détectables en solution.

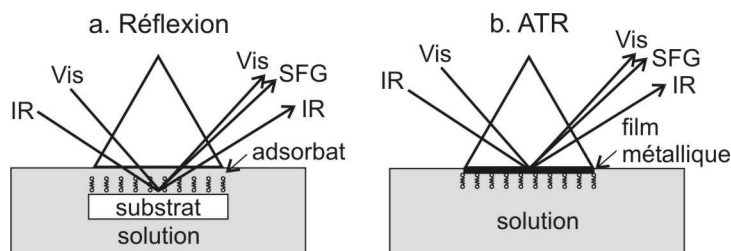


Figure. 7.1 Configurations de mesures *SFG* à l'interface liquide/métal. (a) Configuration en réflexion. (b) Configuration en réflexion totale atténuée (ATR).

Notre maîtrise limitée de cette technique implique un premier travail d'optimisation des paramètres de la configuration *ATR*. A l'aide d'un modèle théorique élaboré en collaboration avec le *Dr Y. CAUDANO*, il s'agira de déterminer la conformation du film ou d'une superposition de films métalliques permettant d'exalter la sensibilité de la *SFG*.

Dans la configuration la plus simple, il s'agira d'optimiser l'épaisseur du film d'or ainsi que la fréquence et l'incidence du faisceau visible pour obtenir le meilleur compromis entre la sensibilité *SFG* et la qualité morphologique de l'interface *Au/liquide* vérifiée par *STM*. Dans une forme plus complexe, nous étudierons les conditions permettant d'exalter la sensibilité de la *SFG* par excitation de résonance plasmon.<sup>81</sup> Cette dernière configuration, qui implique l'utilisation de films bi-couches *Ag/Au* déposés sur des substrats transparents à haut indice de réfraction, tels que du saphir, permet d'obtenir une amélioration de la sensibilité de la *SFG* de 1 à 4 ordres de grandeur. Ce gain de sensibilité est donc particulièrement intéressant pour l'étude de films biologiques dont la fragilité limite la puissance crête utilisable des faisceaux lasers.

### ***SFG d'un biocapteur modèle impliquant la reconnaissance entre deux protéines***

Dans le cadre d'une collaboration établie avec l'*Ecole Normale Supérieure de Chimie de Paris (Dr C.-M. PRADIER)*, nous étudierons un premier biocapteur modèle impliquant la reconnaissance entre deux protéines, l'*avidine* et la *biotine*. Ce système implique l'interaction de molécules de complexité réduite et représente donc une étape importante vers l'étude de biomolécules de plus grande taille.

Parmi les différentes méthodes d'élaboration du biocapteur, nous avons choisi le procédé développé à l'*ENSCP* qui consiste à exposer le substrat d'or à une solution aqueuse de biotine fonctionnalisée avec un groupement thiol. La formation du film "sonde" et la reconnaissance de l'*avidine* sont étudiées à Paris par spectroscopie *IR ex situ*, c'est-à-dire après évacuation de la solution aqueuse. Cette étude implique le marquage de l'*avidine* avec une fonction organométallique présentant une forte bande d'absorption à 5  $\mu\text{m}$ . A Namur, le *Dr L. DREESEN* a récemment obtenu des premières mesures *SFG ex situ* du film récepteur de biotine avant et après son interaction avec l'*avidine*. Tout en démontrant la sensibilité de la *SFG* et de l'*IR* pour l'analyse de ces films, la qualité des résultats *ex situ* est limitée par la dégradation rapide au contact de l'air, de l'*avidine* marquée.

Nous proposons de poursuivre ce travail en réalisant des mesures *in situ* par *SFG* en configuration *ATR*. Cette nouvelle approche expérimentale permettra d'éviter la dégradation du film et de suivre en temps réel la formation du film récepteur et le processus de reconnaissance avec la molécule cible. La possibilité de déterminer la cinétique d'interaction entre molécules "sonde" et "cible" est un élément important afin d'optimiser d'une part la sélectivité d'un capteur, testée en comparant les cinétiques d'adsorption de l'avidine et d'une protéine non reconnue par la biotine et, d'autre part, sa sensibilité déterminée par la cinétique d'absorption de l'avidine pour des solutions très diluées.

### ***Spectroscopie SFG du processus d'hybridation de brins d'ADN***

La dernière décennie a vu le développement de puces à *ADN* qui permettent la détection simultanée de l'expression de centaines de gènes. Cette technique repose sur la détection de l'hybridation de brins d'*ADN* avec des brins d'*ADN* de séquences connues et immobilisés à l'interface liquide/solide. Ces progrès techniques s'accompagnent de travaux de recherche en physico-chimie visant à étudier de manière fondamentale le processus d'hybridation afin d'améliorer sa sélectivité face à de faibles discordances entre séquences d'*ADN*.

La technologie des puces à *ADN* repose actuellement sur l'immobilisation des brins d'*ADN* sondes dans des films de gel épais, et sur des techniques de lecture impliquant le marquage des brins par des chromophores et sur l'analyse *ex situ* par fluorescence. Néanmoins des travaux récents réalisés par la technique *SPR* (Surface Plasmon Resonance) utilisant une monochouche de capteurs auto-assemblés sur un film d'or, montrent la possibilité de détecter le processus d'hybridation *in situ*.<sup>82</sup> Ces travaux démontrent que la sélectivité et la rapidité de lecture du capteur est grandement augmentée par la possibilité de réaliser des mesures de la cinétique d'hybridation et de contrôler le potentiel électrochimique de la surface.

La technique *SPR* détectant uniquement la modification de densité (modification d'indice de réfraction) du film adsorbé, nous proposons dans le cadre de ce projet d'étudier le même capteur modèle par spectroscopie vibrationnelle *SFG*. Comme le montrent les études précédentes sur les films auto-assemblés, la dimension spectroscopique supplémentaire offerte par la technique *SFG* permet de déterminer la conformation des molécules adsorbées et ses interactions chimiques avec les molécules voisines. Ces informations sont essentielles afin d'élaborer un modèle microscopique du processus d'hybridation.

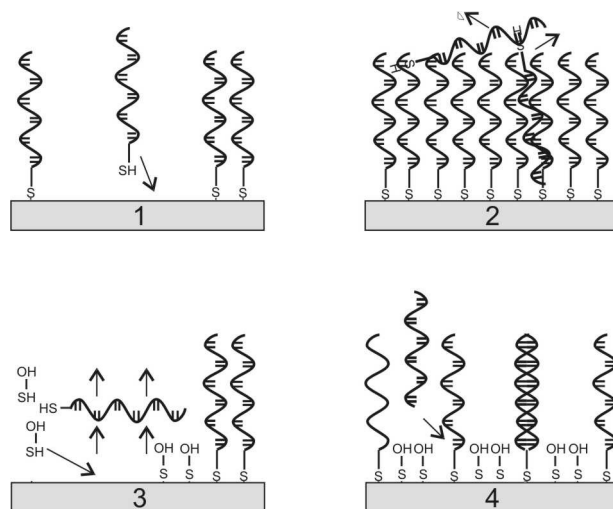


Fig. 7.2 : Technique de formation d'un capteur *ADN* décrite dans la réf. [82]. De gauche à droite : (1) adsorption des brins d'*ADN* fonctionnalisés avec un groupement thiol (Synthegen Inc), (2–3) rinçage avec  $H_2O$  et déplacement de l'*ADN* par le mercaptohexanol, (4) hybridation avec les brins d'*ADN* en solution.

Le projet s'articulera en particulier sur les questions suivantes:

(1) Détermination de l'évolution de la conformation des brins d'*ADN* lors de la formation du film monocouche. La technique simple d'élaboration du film décrite dans la littérature,<sup>83</sup> est reprise à la Fig. 7.2.

(2) Mesure de l'évolution de la signature vibrationnelle des brins d'*ADN* sondes au cours de leur hybridation avec les brins d'*ADN* cibles. Il s'agira en particulier de déterminer si la signature spectroscopique permet de distinguer l'hybridation des brins d'*ADN* de séquences identiques ou entachées d'erreurs. Cette propriété est essentielle pour l'amélioration de la sélectivité des capteurs.

(3) Identification de la configuration expérimentale la plus sensible pour détecter le processus d'hybridation: génération du second harmonique (*SHG*) ou génération de fréquence-somme (*SFG*), utilisation d'un film d'or ou de platine, etc.

(4) Finalement, en collaboration avec le DR M. FLÖRSHEIMER (MPI-Karlsruhe), spécialiste en microscopies non linéaires,<sup>83</sup> nous évaluerons la possibilité de réaliser des mesures de *microscopie SFG* ou *SHG* sur les films biologiques. La microscopie non linéaire permet en effet d'obtenir une image "instantanée" de la susceptibilité non linéaire d'interface avec une résolution

spatiale de l'ordre de  $500\text{ nm}$  et une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde définie par la durée des impulsions laser utilisées. Elle présente donc une possibilité technique pour la lecture massivement parallèle et rapide des puces à *ADN* à base de capteurs monocouches.

Démontrée expérimentalement en 1987, la spectroscopie *SFG* a ouvert de nouveaux champs d'investigation en science des surfaces tels que la détermination de la conformation des molécules à la surface des liquides,<sup>84</sup> l'étude des interfaces électrochimiques dans le domaine de surtension de l'hydrogène<sup>22</sup> ou encore de la surface des catalyseurs métalliques sous faibles et hautes pressions.<sup>85</sup>

Ce projet entrepris en collaboration avec des laboratoires de biologie s'inscrit dans cette dynamique et vise à évaluer les potentialités des techniques optiques non linéaires pour l'étude de biomolécules et le développement de biocapteurs.

## 8 Références

- <sup>1</sup> "Detection of molecular monolayers by optical second-harmonic generation", C.K. Chen, T.F. Heinz, D. Ricard, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. 46, 1010-1012 (1981)
- <sup>2</sup> "Spectroscopy of molecular monolayer by resonant second-harmonic generation", T.F. Heinz, C.K. Chen, D. Ricard, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. 48, 478-481 (1982)
- <sup>3</sup> "Electronic transition at the CaF<sub>2</sub>/Si(111) interface probed by resonant three-wave-mixing spectroscopy", T.F. Heinz, F.J. Himpsel, E. Palange, and E. Burstein, Phys. Rev. Lett. 63, 644-647 (1989)
- <sup>4</sup> "Observation of C-H stretch vibrations of monolayers of molecules by optical sum-frequency generation", J.H. Hunt, P. Guyot-Sionnest and Y.R. Shen, Chem. Phys. Lett. 133, 189-192 (1987)
- <sup>5</sup> "Theory of doubly resonant infrared-visible sum-frequency and difference-frequency generation from adsorbed molecules", J.Y. Huang and Y.R. Shen, Phys. Rev. A 49, 3973-3981 (1994)
- <sup>6</sup> "Doubly resonant sum-frequency generation from molecules with general harmonic potential surfaces", J.C. Valley, A.J. Boeglin, J.P. Lavoine, and A.A. Villaeys, Chem. Phys. Lett. 241, 203-208 (1995)
- <sup>7</sup> "Vibronic mode coupling in adsorbed molecules analyzed by doubly resonant sum-frequency-generation", J.C. Valley, A.J. Boeglin, J.P. Lavoine, and A.A. Villaeys, Phys. Rev. A 53, 4508-4518 (1996)
- <sup>8</sup> "Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces", T.F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H.-E. Ponath and G.I. Stegeman eds., Elsevier Science Pub. (1991), p. 353
- <sup>9</sup> *Electrodynamique des milieux continus*, L. Landau and E. Lifchitz, éd. MIR (1969), Moscou, p. 356
- <sup>10</sup> "Theoretical description of the steady-state sum-frequency generation in molecular adsorbates", S.H. Lin and A.A. Villaeys, Phys. Rev. A 50, 5134-5244 (1994)
- <sup>11</sup> "Vibrational spectroscopy at interfaces by ir-vis sum-frequency generation using CLIO FEL", A. Peremans, A. Tadjeddine, W.Q. Zheng, P. Guyot-Sionnest, P. Remy, G. Ryschenkow, M. Buck, Y. Caudano, L.-M. Yu, P.A. Thiry, B. Bourguignon, H. Dubost, B. Draggnea, and S. Carrez, Nucl. Instrum. Meth. A 375, 657-661 (1996)
- <sup>12</sup> "Sum-frequency generation with a free-electron laser: a study of gallium phosphide", M. Barmantlo, G.W. 't Hooft, E.R. Eliel, E.W.M. van der Ham, O.H.F. Vreken, A.F.G. van der Meer, and P.W. van Amersfoort, Phys. Rev. A 50, R14-R17 (1994)
- <sup>13</sup> "Characterization of the C<sub>60</sub>/Ag(111) interface by sum-frequency generation", Y. Caudano, A. Peremans, P.A. Thiry, P. Dumas et A. Tadjeddine, Surf. Sci. 368, 337-341 (1996)
- <sup>14</sup> "All-solid-state 12 ps actively passively mode-locked pulsed Nd:YAG laser using a nonlinear mirror", A.A. Mani, P. Hollander, P.A. Thiry, A. Peremans, Appl. Phys. Lett. 75, 3066-3068 (1999)

- <sup>15</sup> "Pumping picosecond optical parametric oscillators by a pulsed Nd:YAG laser mode-locked using a nonlinear mirror", A.A. Mani, L. Dreesen, Ph. Hollander, C. Humbert, Y. Caudano, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1945-1947 (2001)
- <sup>16</sup> "Development of a two-color picosecond optical parametric oscillator, pumped by a Nd:YAG laser mode-locked using a nonlinear mirror, for doubly-resonant sum frequency generation spectroscopy", A. A. Mani, L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, Y. Caudano, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Surf. Sci.* 502, 261-267 (2002)
- <sup>17</sup> "Picosecond laser for performing efficient non linear spectroscopy from 10 to 21  $\mu\text{m}$ ", A. A. Mani, Z.D. Schultz, A.A. Gewirth, J.O. White, Y. Caudano, C. Humbert, L. Dreesen, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Optics Lett.* 29, 274-276 (2004)
- <sup>18</sup> "Sum-frequency generation at surfaces using an infrared FEL synchronized with a YAG laser", A. Peremans, P. Guyot-Sionnest, A. Tadjeddine, F. Glotin, J.-M. Ortega, and R. Prazeres, *Nucl. Instrum. Meth. A* 331, 28-29 (1993)
- <sup>19</sup> "Adsorbate vibrational spectroscopy by ir-visible sum-frequency generation using CLIO-FEL: CO from  $\text{CH}_3\text{OH}$  on Pt", A. Peremans, A. Tadjeddine, R. Prazeres, F. Glotin, D. Jaroszynski and J.-M. Ortega, *Nucl. Instrum. Meth. A* 341, 146-151 (1994)
- <sup>20</sup> "Free electron lasers and other advanced sources of light : § 3 Far-infrared region : 1000 to 10  $\mu\text{m}$ ", Committee on FELs and Other Advanced Coherent Light Sources, US National Research Council, National Academy Press, Washington DC (1994)
- <sup>21</sup> "Vibrational spectroscopy of electrochemically deposited hydrogen on platinum", A. Peremans and A. Tadjeddine., *Phys. Rev. Lett.* 73, 3010-3013 (1994)
- <sup>22</sup> "Vibrational spectroscopy of hydrogen electrochemically deposited on the platinum low index single crystals", A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Chem. Phys.* 183, 7197 (1995)
- <sup>23</sup> "Thermodynamic and electrode kinetic factors in cathodic hydrogen sorption into metals and its relationship to hydrogen adsorption and poisoning", B.E. Conway et G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* 357, 47-46 (1993)
- <sup>24</sup> "Behaviour of a hydride phase formed in the hydrogen evolution reaction at a rotating Pt electrode: analysis of potential relaxation transients from a kinetic approach", Lijun Bai, *J. Electroanal. Chem.* 355, 37-55 (1993)
- <sup>25</sup> "Electrochemistry at platinum single crystal in acidic media: hydrogen and oxygen adsorption." J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi, and M.A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.* 88, 1291-1337 (1991)
- <sup>26</sup> "The role of defects in the specific adsorption of anions on Pt(111)", P.N. Ross Jr., *J. Chem. Phys.* 88, 1353-1380 (1991)
- <sup>27</sup> "Spectroscopic identification of the adsorbed intermediate in hydrogen evolution on platinum", R. J. Nichols and A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.* 243, 445 (1988)
- <sup>28</sup> "Hydrogen adsorption on Pt(100), Pt(110), Pt(111), and Pt(111) electrode surfaces studied by in-situ infrared reflection-absorption spectroscopy", H. Ogasawara and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 221, 213-218 (1994)
- <sup>29</sup> "Compression structure of carbon monoxide on a Pt(111) electrode surface studied by in situ scanning tunneling microscopy", I. Oda, J. Inukai, and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 203, 99-103 (1993).

- <sup>30</sup> "Information on adsorbate positions from low-energy recoil scattering adsorption of hydrogen on Pt", B.J.J. Koeleman, S. T. de Zwart, and A.L. Boers, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1152-1155 (1986)
- <sup>31</sup> "Structural investigation by infrared spectroscopy of adsorbed hydrogen on platinum", A. Bewick and J. W. Russel, *J. Electroanal. Chem.* 132, 329-344 (1982)
- <sup>32</sup> "Leed spot profile analysis of the structure of electrochemically treated Pt(100) and Pt(111) surfaces", F.T. Wagner and P.N. Ross Jr., *Surf. Sci.* 160, 305-320 (1985)
- <sup>33</sup> "Spectroscopic investigation of Pt-methanol interface in perchloric acid medium by sum-frequency generation", A. Peremans, A. Tadjeddine, *Chem. Phys. Lett.* 220, 481-485 (1994)
- <sup>34</sup> "Spectroscopic investigation of electrochemical interfaces at overpotential by infrared-visible sum-frequency generation: platinum in bare and methanol containing electrolyte", A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.* 395, 313-316 (1995)
- <sup>35</sup> "On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via in situ FT-ir spectroscopy", T. Iwasita, F.C. Nart, B. Lopez, and W. Vielstich, *Electrochimica Acta* 37, 2361-2367 (1992)
- <sup>36</sup> "Coadsorption-induced site changes – bridging hydrogen from CO and H on Rh(100)", L.J. Richter, T.A. Germer and W. Ho, *Surf. Sci.* 195, L182-L192 (1988)
- <sup>37</sup> "Time-resolved measurements of energy transfer at surfaces", R.R. Cavanagh, E.J. Heilweil and J.C. Stephenson, *Surf. Sci.* 299/300, 643-655 (1994)
- <sup>38</sup> "Vibrational lifetime for CO adsorbed on Cu(100)", B.N.J. Persson and M. Persson, *Solid State Commun.* 36, 175-179 (1980)
- <sup>39</sup> D.C. Langreth, M. Persson, in *Advanced Series in Physical Chemistry*, vol. 5 (1995): "Laser Spectroscopy and Photo-Chemistry on Metal surfaces", eds. H.L. Dai and W. Ho, World Scientific, pp 498-541.
- <sup>40</sup> "Vibrational dynamics of CO at the (100) platinum electrochemical interface", A. Peremans, A. Tadjeddine, and P. Guyot-Sionnest, *Chem. Phys. Lett.* 247, 243-248 (1995)
- <sup>41</sup> "Vibrational dynamics of CO at single-crystal electrodes in aqueous and non-aqueous electrolytes", A. Peremans, A. Tadjeddine, W.Q. Zheng, A. Le Rille, P. Guyot-Sionnest, and P.A. Thiry, *Surf. Sci.* 368, 384-388 (1996)
- <sup>42</sup> "Electric field effects on chemisorption and vibrational relaxation of CO on Cu(100)", M. Head-Gordon and J. C. Tully, *Chem. Phys.* 175, 37-51 (1993)
- <sup>43</sup> "Surface vibrational energy relaxation by sum frequency generation: five-wave mixing and coherent transients", A.L. Harris and L. Rothberg, *J. Chem. Phys.* 94, 2449-2457 (1991)
- <sup>44</sup> "Subpicosecond transient infrared spectroscopy of adsorbates. Vibrational dynamics of CO/Pt(111) ", J.D. Beckerle, R.R. Cavanagh, M.P. Casassa, E.J. Heilweil, and J.C. Stephenson, *J. Chem. Phys.* 95, 5403-5418 (1991)
- <sup>45</sup> "Vibrational energy transfer of CO/Cu(100): nonadiabatic vibration/electron coupling", M. Morin, N. J. Levinos, and A.L. Harris, *J. Chem. Phys.* 96, 3950-3956 (1992)



- <sup>46</sup> "Femtosecond coherent transient infrared spectroscopy of CO on Cu(111)", J.C. Owrutsky, J.P. Culver, M. Li, R. Kim, M.J. Sarisky, M.S. Yeganeh, A.G. Yodh, and R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* 97, 4421 (1992)
- <sup>47</sup> "Unoccupied electronic states in adsorbate systems", E. Bertel, *Appl. Phys. A* 53, 356-368 (1991)
- <sup>48</sup> "Dynamical charge transfer at an Interface: K doping of  $C_{60}/Ag(111)$ ", A. Peremans, Y. Caudano, P.A. Thiry, P. Dumas, W.Q. Zheng, A. Le Rille, and A. Tadjeddine, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2999-3002 (1997)
- <sup>49</sup> "Vibrational spectroscopy of the  $C_{60}$  and K-doped  $C_{60}$  on Ag(111) by sum-frequency generation", Y. Caudano, A. Peremans, P.A. Thiry, P. Dumas, and A. Tadjeddine, *J. Phys. B* 29, 1-9 (1996)
- <sup>50</sup> "Vibrational investigation of chemisorbed  $C_{60}$  by infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy  $C_{60}$ ", Y. Caudano, A. Peremans, P.A. Thiry, P. Dumas, and A. Tadjeddine, *Surf. Sci.* 377/379, 1071-1075 (1997)
- <sup>51</sup> "Development of the electronic structure in a K-doped  $C_{60}$  monolayer on a Ag(111) surface", H. Tjeng, R. Hesper, A.C.L. Heessels, A. Heeres, H.T. Jonkman, and G.A. Sawatzky, *Solid State Commun.* 103, 31-35 (1997)
- <sup>52</sup> "Raman studies of alkali-metal doped  $C_{60}$  films ( $A = Na, K, Rb$ , and  $Cs$ ,  $x = 0, 3$ , and  $6$ )", S.J. Duclos, R.C. Haddon, S. Glarum, A.F. Hebard, and K.B. Lyons, *Science* 254, 1625-1627 (1991)
- <sup>53</sup> "Charged-phonon absorption in doped  $C_{60}$ ", M.J. Rice and H.-Y. Choi, *Phys. Rev. B* 45, 10173-10176 (1992)
- <sup>54</sup> "Giant vibrational resonances in  $A_6C_{60}$  compounds", K.J. Fu, W.L. Karney, O.L. Chapman, S.M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, and R.L. Whetten, *Phys. Rev. B* 46, 1937-1940 (1992)
- <sup>55</sup> "Effects of doping on the vibrational properties of  $C_{60}$  from first principles:  $K_6C_{60}$ ", P. Giannozzi and W. Andreoni, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4915-4918 (1996)
- <sup>56</sup> "Midinfrared conductivity in orientationally disordered doped fullerides", M.S. Deshpande, E.J. Mele, M.J. Rice, and H.Y. Choi, *Phys. Rev. B* 50, 6993-7006 (1994)
- <sup>57</sup> "Electron-phonon coupling and superconductivity in alkali-intercalated  $C_{60}$  solid", M. Schluter, M. Lannoo, M. Needels, G.A. Baraff, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 68, 526-529 (1992)
- <sup>58</sup> "Superconductivity in the fullerides", C.M. Varma, J. Zaanen, and K. Raghavashari, *Science* 254, 989-992 (1991)
- <sup>59</sup> "Crystal-structure, bonding, and phase-transition of the superconducting  $Na_2CsC_{60}$  fulleride", K. Prassides, C. Christides, I. Thomas, J. Mizuki, K. Tanigaki, I. Hirose, and T. W. Ebbesen, *Science* 263, 951-954 (1994)
- <sup>60</sup> "IR-visible sum-frequency vibrational spectroscopy of biphenyl-3 methylene thiol monolayer on gold and silver: effect of the visible wavelength on the SFG spectrum", C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Mani, Y. Caudano, J.-J. Lemaire, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Surf. Sci.* 502/503, 203-207 (2002)

- <sup>61</sup> "Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111), Ag(111) and Au(111) single crystals", L. Dreesen, C. Humbert, M. Celebi, J.-J. Lemaire, A.A. Mani, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Appl. Phys. B* 74, 621-625 (2002)
- <sup>62</sup> "Spectroscopic Characterisation of Porphyrin monolayers assemblies", G.A. Schick, I.C. Schreiman, R.W. Wagner, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 111, 1344–1350 (1989)
- <sup>63</sup> "Electron-phonon couplings at C<sub>60</sub> interfaces: a case study by two-color, infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy", Y. Caudano, C. Silien, C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Mani, A. Peremans, and P. A. Thiry, *J. Electron Spectrosc.* 129, 139-147 (2003)
- <sup>64</sup> "Calculations of the ionization thresholds and electron-affinities of the neutral, positively charged C<sub>60</sub> fullene-60", A. Rosen and B. Wastberg, *J. Chem. Phys.* 90, 2525-2526 (1989)
- <sup>65</sup> "Vibrational and electronic structures of C<sub>60</sub> fullerite studied by electron spectroscopies", G. Gensterblum, J.-J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, Ph. Lambin, and A.A. Lucas, *Physica Mag.* 14, 239-270 (1992)
- <sup>66</sup> "In situ monitoring of the self-assembly of p-nitro anilino terminated thiol on gold: a study by ir-vis sum-frequency generation spectroscopy", Ch. Humbert, M. Buck, A. Calderone, J.-P. Vigneron, V. Meunier, B. Champagne, W.-Q. Zheng, A. Tadjeddine, P.A. Thiry, and A. Peremans, *Phys. Stat. Sol. (a)* 175, 129-136 (1999)
- <sup>67</sup> "Structure of thioaromatic self-Assembled monolayers on gold-silver", S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, and A. Terfort, *Langmuir* 17, 2408-2415 (2001)
- <sup>68</sup> "Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols,  $\alpha,\omega$ -dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces", J.M. Tour, L. Jones II, A. L. Pearson, J.J.S. Lambda, T.P. Burgin, G.M. Whiteside, D.L. Allara, A.N. Parikh, and S.V. Atre, *J. Amer. Chem. Soc.* 117, 9529-9534 (1995)
- <sup>69</sup> "Interfacial atomic structure of a self-assembled alkyl thiol monolayer/Au(111): a sum-frequency generation study", M. S. Yeganeh, S. M. Dougal, R. S. Polizzotti, and P. Rabinowitz, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1811-1814 (1995)
- <sup>70</sup> "Spectroscopic investigations of adsorbed cyanide and thiocyanate on platinum using sum-frequency generation", A. Tadjeddine and P. Guyot-Sionnest, *Electrochimica Acta* 36, 1849-1854 (1991)
- <sup>71</sup> "Vibrational polarizability and hyperpolarizability of p-nitroaniline", B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.* 261, 57-65 (1996)
- <sup>72</sup> "Interaction between molecular wires and a gold surface", A. Johansson, S. Stafström, *Chem. Phys. Lett.* 322, 301-306 (2000)
- <sup>73</sup> "Structural Investigation of a self-assembled monolayer of a p-nitroanilino-terminated thiol", A. Wesch, O. Dannenberger, Ch. Wöll, J.J. Wolf, and M. Buck, *Langmuir* 12, 5330-5337 (1996)

- <sup>74</sup> "Solvent dependence of the self-assembly process of an endgroup-modified alkanethiol", O. Dannenberger, J.J. Wolff, and M. Buck, *Langmuir* 14, 4679-4682 (1998)
- <sup>75</sup> Y. Caudano, communication privée
- <sup>76</sup> "Orientation of thiophenol adsorbed on silver determined by nonlinear vibrational spectroscopy of the carbon skeleton", A.A. Mani, Z.D. Schultz, Y. Caudano, B. Champagne, C. Humbert, L. Dreesen, A.A. Gewirth, J.O. White, P. A. Thiry, and A. Peremans, soumis à *J. Phys. Chem. B*
- <sup>77</sup> "Self assembly of conjugated molecular rods: a high resolution STM study", A.A. Dhirani, R. W. Zehner, R. P. Hsung, P. Guyot-Sionnest, and L.R. Sita, *J. Amer. Chem. Soc.* 118, 3319-3320 (1996)
- <sup>78</sup> "Structure of self-assembled monolayers of aromatic-derivatized thiols on evaporated gold and silver surfaces – implication on packing mechanism", S.C. Chang, I. Chao, and Y.T. Tao, *J. Amer. Chem. Soc.* 116, 6792-6805 (1994)
- <sup>79</sup> "Study of the water/poly(ethylene glycol) interface by IR-visible SFG spectroscopy", L. Dreesen, C. Humbert, P. Hollander, A. A. Mani, K. Ataka, P. A. Thiry, and A. Peremans, *Chem. Phys. Lett.* 333, 327-331 (2001)
- <sup>80</sup> "Total internal reflection sum-frequency spectroscopy: a strategy for studying molecular adsorption", C.T. Williams, Y. Yang, and C.D. Bain, *Langmuir* 16, 2343-2350 (2000)
- <sup>81</sup> "Sum frequency generation spectroscopy of thin organic films on silver using visible surface plasmon", E.V. Alieva, L.A. Kuzik, and V.A. Yakovlev, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 542-546 (1998)
- <sup>82</sup> "Observation of hybridization and dehybridization of thiol-tethered DNA using two color surface plasmon resonance spectroscopy", K.A. Peterlinz and R. M. Georgiadis, T. M. Herne, and M. J. Tarlov, *J. Amer. Chem. Soc.* 119, 3401-3402 (1997)
- <sup>83</sup> "Chemical imaging of interfaces by sum frequency microscopy", M. Flörsheimer, C. Brillert, and H. Fuchs, *Langmuir* 15, 5437-5439 (1999)
- <sup>84</sup> "Surface vibrational spectroscopic studies of hydrogen bonding and hydrophobicity", Q. Du, E. Freysz, and Y.R. Shen, *Science* 264, 826-828 (1994)
- <sup>85</sup> "Pressure dependence ( $10^{-10}$ -700 Torr) of the vibrational spectra of adsorbed CO on Pt(111) studied by sum frequency generation", X.C. Su, P.S. Cremer, Y.R. Shen, and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3858-3860 (1996)